

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLII.

---

**I. *Hydrodynamisch - akustische Untersuchungen;*  
*von Walter König.***

---

Vor einiger Zeit habe ich in den Berichten der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften einige Betrachtungen über die Entstehung der Kundt'schen Staubfiguren veröffentlicht. Ich will versuchen, die neue Erklärung dieser Erscheinung, die ich an jener Stelle aufgestellt, aber nur in den allgemeinen Umrissen angedeutet habe, im Folgenden durch ausführliche Darlegung genauer zu begründen.

Die Kundt'schen Staubfiguren und überhaupt die sogenannten akustischen Bewegungserscheinungen sind offenbar nichts anderes, als Bewegungen fester Körper, welche durch die Vorgänge in der die Körper umgebenden Flüssigkeit hervorgerufen und unterhalten werden. Die Vorgänge in der Flüssigkeit sind von doppelter Art, Bewegungen und Dichtigkeitsänderungen; dementsprechend könnte man erwarten, dass sich in dem Verhalten fester Körper in einer solchen schwingenden Flüssigkeit zwei Gruppen von Erscheinungen unterscheiden liessen, solche, bei denen die Flüssigkeit durch ihre Bewegung eine ungleichmässige Vertheilung des Druckes auf der Oberfläche der in ihr befindlichen festen Körper und dadurch eine Bewegung dieser veranlasst, und solche, bei denen das Gleiche im Zusammenhange mit den Dichtigkeitsänderungen der Flüssigkeit statt hat. Die ersteren würden an den Bäuchen, die letzteren in den Knoten einer stehenden Schwingung wahrnehmbar sein. Von den bekannten akustischen Bewegungserscheinungen gehört die Mehrzahl der ersten Gruppe an, so die Kundt'schen Staubfiguren, die Schallradiometer, die Rayleigh'schen

Scheibchen; sie zeigen alle ihre charakteristischen Bewegungen am schärfsten ausgebildet im Bauche einer Schwingung und beweisen dadurch, dass man in erster Linie die Bewegung der umgebenden Luftmasse als Ursache der Bewegung der festen Körper zu betrachten hat. Infolge dessen wird es für die Erklärung dieser Erscheinungen — wenigstens in erster Annäherung — genügen, von den Dichtigkeitsänderungen der schwingenden Luftmasse überhaupt vollkommen abzusehen. Dann vollziehen sich also die Erscheinungen so, als ob sich die festen Körper in einer hin- und herströmenden incompressiblen Flüssigkeit befänden, und man gewinnt den Vortheil, bekannte Sätze der Hydrodynamik auf sie anwenden zu können. Streng genommen würde diese Betrachtungsweise nur gültig sein für die unmittelbare Nachbarschaft der genauen Mitte des Schwingungsbauches, weil hier thatsächlich keine Dichtigkeitsänderungen eintreten, und sie würde für diesen Raum gelten unter der Voraussetzung, dass die Dimensionen der eingelagerten festen Körper und — soweit ihre gegenseitige Beeinflussung in Betracht kommt — ihre Abstände von einander unendlich klein gegen die Wellenlänge sind. Dass man unter diesen Bedingungen für eine elastische Flüssigkeit zu denselben Bewegungsformen kommt, wie für eine incompressible, sieht man deutlich an einem Beispiele, das Kirchhoff in seiner Mechanik behandelt.<sup>1)</sup> Kirchhoff findet für das Geschwindigkeitspotential einer Kugel, die in einer elastischen Flüssigkeit Schwingungen in der Richtung der  $z$ -Axe ausführt, den Ausdruck:

$$\varphi = \frac{\partial}{\partial z} \left( A \frac{\cos 2\pi \left( \frac{r-R}{\lambda} - \frac{t}{T} \right)}{r} - B \frac{\sin 2\pi \left( \frac{r-R}{\lambda} - \frac{t}{T} \right)}{r} \right),$$

in dem  $R$  den Kugelradius,  $T$  die Schwingungsdauer der Kugel und  $\lambda$  die Länge der durch diese Schwingungen erzeugten Luftwellen bedeuten. Der Ausdruck lässt sich in anderer Form schreiben:

$$\varphi = \left\{ A \cos 2\pi \left( \frac{r-R}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) - B \sin 2\pi \left( \frac{r-R}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) \right. \\ \left. + 2\pi \frac{r}{\lambda} A \sin 2\pi \left( \frac{r-R}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) + 2\pi \frac{r}{\lambda} B \cos 2\pi \left( \frac{r-R}{\lambda} - \frac{t}{T} \right) \right\} \times \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{r}.$$

1) Kirchhoff, Mechanik. 2. Aufl. p. 321.

und geht, wenn  $R$  und  $r$  gegen  $\lambda$  unendlich klein sind, unter Vernachlässigung aller unendlich kleinen Grössen über in:

$$\varphi = \left( A \cos 2\pi \frac{t}{T} + B \sin 2\pi \frac{t}{T} \right) \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{r}.$$

Dieser Ausdruck aber hat die Form des Geschwindigkeitspotentials für eine schwingende Bewegung der Kugel in einer incompressiblen Flüssigkeit. Da die Lycopodiumkugeln oder Korkstückchen, die man zur Erzeugung der Kundt'schen Staubfiguren anwendet, stets sehr klein gegen die Wellenlänge der benutzten Töne sind, so ist die Anwendung der genannten Betrachtungsweise auf diesen Fall unmittelbar gerechtfertigt.

Es genügt ferner, um die hydrodynamische Deutung der Erscheinungen im Princip darzulegen, hinsichtlich der Gestalt der in der Flüssigkeit befindlichen Körper die einfachsten Annahmen zu machen. Die Kräfte, welche die strömende Flüssigkeit vermöge der Oberflächendrucke auf sie ausübt, sind im allgemeinen sowohl bewegend als drehende Kräfte. Um die beiden Fälle gesondert zu behandeln, sollen zuvörderst die Drehungsmomente durch die Annahme ausgeschlossen werden, dass die Körper kugelförmig seien. Dann übt die schwingende Flüssigkeit zunächst auf jede einzelne Kugel direct Kräfte aus, welche wie die Bewegung der Flüssigkeit selber periodisch ihre Richtung wechseln. Infolge dieser periodischen Antriebe wird die Kugel selber in eine schwingende Bewegung gerathen, und es soll zunächst untersucht werden, wie gross die Mitbewegung der Kugel bei der schwingenden Bewegung der Flüssigkeit ist. Da hierbei nur die unmittelbare Wirkung der Flüssigkeitsströmung auf jede einzelne Kugel in Betracht gezogen werden soll, so genügt es, eine Kugel in einer unendlich ausgedehnten, geradlinig hin- und herströmenden Flüssigkeit anzunehmen. Die Rechnung ergibt, dass bei den gewöhnlich vorliegenden Verhältnissen (Lycopodiumkugeln oder Korkstückchen in Luft) der Grad des Mitschwingens im allgemeinen gering sein, d. h. der Körper erheblich hinter der Bewegung der Flüssigkeit zurückbleiben wird. Infolge dieses

Zurückbleibens müssen sich in der Flüssigkeit in der Nähe des Körpers Strömungen ausbilden, wie sie durch eine ruhende Kugel in einer strömenden Flüssigkeit bewirkt werden. Befinden sich dann statt einer mehrere Kugeln in der schwingenden Flüssigkeit, so verursacht eine jede in der Nähe jeder anderen eine Störung der ursprünglichen Strömungsform, und aus der Asymmetrie, welche die Vertheilung des Oberflächendruckes nunmehr annimmt, folgt eine neue bewegende Kraft zweiter Ordnung, welche die Flüssigkeit auf die Kugeln, oder scheinbar die Kugeln auf einander ausüben. Um den Typus dieser Kräfte kennen zu lernen, genügt es, sie für den Fall zweier Kugeln zu berechnen. Diese Kräfte hängen von den Quadraten der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsströmung ab; sie sind bei einer schwingenden Flüssigkeit auch periodisch in ihrer Grösse, aber constant in ihrer Richtung; sie können daher zu einer Fortbewegung der Körper Veranlassung geben. In der That sind diese Kräfte so beschaffen, dass sich die eigenthümliche rippenförmige Anordnung der Korktheilchen in den Kundt'schen Staubfiguren unmittelbar aus ihnen folgern lässt.

Auch bei der Behandlung der Drehungsmomente will ich die Betrachtung auf den einfachsten Fall beschränken. Es genügt hier, die unmittelbare Wirkung der strömenden Flüssigkeit auf einen einzelnen in ihr ruhenden Körper zu betrachten. Nimmt man als Form des Körpers die eines Rotationsellipsoides, so erhält man leicht zu berechnende Formeln, die für den Fall einer unendlich dünnen, kreisförmigen Scheibe eine besonders einfache Form annehmen. Auch dieses Drehungsmoment ist, wie die oben erwähnten Kräfte zweiter Ordnung, abhängig von dem Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit; es ist periodisch in seiner Grösse, aber es hat in jeder Phase der Bewegung der Flüssigkeit denselben Sinn. Das hieraus folgende Bestreben des Körpers eine bestimmte Stellung einzunehmen, gibt die Erklärung für die von Rayleigh<sup>1)</sup> beobachtete Einstellung kleiner, leicht beweglicher Scheibchen im Schwingungsbauche einer

1) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 5. Mai 1881. p. 110; Phil. Mag. (5) 14. p. 186. 1882.



Luftsäule. Hr. Rayleigh und nach ihm Hr. Grimsehl<sup>1)</sup> haben diese Thatsache zur Messung der Schallstärke zu verwerthen gesucht. Unsere Betrachtungen werden uns zu einer einfachen Formel führen, welche dieses Verfahren unmittelbar zur absoluten Messung der Schallstärke brauchbar machen würde. Doch dürfte es vor der Hand noch zweifelhaft erscheinen, ob die Anwendung der Grundsätze der reinen Hydrodynamik zur vollständigen Formulirung der Gesetzmässigkeit dieser Erscheinung ausreicht, oder ob man noch etwa die Reibungsvorgänge innerhalb der Flüssigkeit in Form eines Correctionsgliedes in Rechnung zu setzen hat. Darüber hätte eine Vergleichung der Formel mit der Erfahrung zu entscheiden.

Ich bemerke noch, dass, soviel mir bekannt ist, bisher nur eine Art akustischer Bewegungserscheinungen auf Grund von Ergebnissen hydrodynamischer Berechnungen erklärt worden ist: das sind die sogenannten akustischen Anziehungen und Abstossungen, welche von Guyot, Schellbach, Guthrie und Dvořák beobachtet worden sind.<sup>2)</sup> Ihre Erklärung beruht auf denselben Grundsätzen, wie sie in den hier zu behandelnden Fällen zur Anwendung kommen, ist aber erheblich complicirter. Die Kundt'schen Staubfiguren und die Rayleigh'schen Scheibchen dürften wohl die einfachsten Beispiele auf diesem Gebiete der Anwendung der Hydrodynamik darstellen.

#### I. Ueber das Mitschwingen einer Kugel in einer schwingenden Flüssigkeit.

Vorausgesetzt wird eine unendlich ausgedehnte Flüssigkeit, welche in geradliniger Bahn periodisch hin- und herströmt. Die Richtung dieser Bewegung wählen wir zur Z-Axe. Kräfte sollen auf die Theilchen der Flüssigkeit nicht wirken mit Ausnahme derjenigen Kräfte, welche die verlangte periodische Bewegung unterhalten; diese aber sollen aus-

1) Grimsehl, Wied. Ann. 34. p. 1028. 1888.

2) Vgl. Guthrie, Phil. Mag. (4) 41. p. 405. 1871; Dvořák, Pogg. Ann. 157. p. 42. 1876. Hinsichtlich der theoretischen Erklärung vgl. Schiötz, Gött. Nachr. 1877. p. 306, sowie auch Basset, a Treatise on Hydrodynamics 1. p. 246 ff. 1888.

schliesslich Oberflächendrucke sein, welche auf die im Unendlichen befindliche Begrenzung der Flüssigkeit wirken sollen. Diese können wir uns etwa gebildet denken aus einem unendlich weiten und unendlich langen Kreiscylinder, der die  $Z$ -Axe zur Axe hat und in der positiven und negativen Unendlichkeit dieser Axe durch bewegliche, zur Axe senkrechte Stempel verschlossen ist. Denken wir uns diese Stempel durch von aussen wirkende Kräfte gleichzeitig mit constantem Abstand hin- und herbewegt, so besitzt die in dem Raume zwischen ihnen befindliche Flüssigkeit die verlangte Bewegung. Jene äusseren Kräfte brauchen nicht weiter specialisirt zu werden. Die ganze Bewegung würde gewissermaassen in mikroskopischer Vergrösserung den Vorgang darstellen, der sich in einem unendlich kleinen Raumelement im Schwingungsbauche einer tönenden Luft- oder Flüssigkeitssäule abspielt.

So lange die Flüssigkeit den Raum ganz und ausschliesslich erfüllt, wird sie sich offenbar als ein Ganzes, d. h. ohne gegenseitige Verschiebung ihrer Theilchen bewegen, nicht anders als ein fester Körper. Die Bewegung wird sich daher nicht ändern, wenn wir uns die Theilchen, die ein beliebig umgrenztes Volumen der Flüssigkeit ausmachen, starr miteinander verbunden denken. Betrachten wir die Bewegung dieses starren Theiles der Flüssigkeit für sich, so können wir sagen, dass sie ausschliesslich durch die Drucke, welche die umgebende Flüssigkeit auf diesen starren Theil ausübt, unterhalten wird. Die Grösse dieser bewegendes Kraft ist durch die Art der Bewegung und durch die bewegte Masse gegeben. Nennen wir die letztere  $m'$  und  $w$  ihre Geschwindigkeit zur Zeit  $t$ , so muss die bewegendes Kraft, d. h. die Resultante der von der Flüssigkeit ausgeübten Drucke, die wir  $Z$  nennen wollen,  $= m' dw/dt$  sein. Specialisiren wir den Fall noch, indem wir uns den starren Theil der Flüssigkeit als Kugel vom Radius  $R$  denken; ist dann  $\mu$  die Dichtigkeit der Flüssigkeit, so ist  $m' = \frac{4}{3}\pi R^3 \mu$ . Endlich sei die Bewegung der Flüssigkeit gegeben durch:

$$w = w_0 \cos 2\pi \frac{t}{T},$$

eine Bewegung, der offenbar das Geschwindigkeitspotential:

$$\varphi_1 = w_0 z \cdot \cos 2\pi \frac{t}{T}$$

entsprechen würde. Denken wir uns die Flüssigkeitskugel ersetzt durch eine andere starre Kugel von gleicher Grösse, aber von anderer Masse  $m$ , so ist, damit auch diese Kugel die beschriebene Bewegung ausführt, eine auf sie wirkende Kraft von der Grösse  $m dw/dt$  erforderlich. Die in gleicher Bewegung befindliche Flüssigkeit übt nur eine Kraft von der Grösse  $m' dw/dt$  aus. Folglich muss, damit auch in diesem Falle Kugel und Flüssigkeit sich wie ein starres System bewegen, ausser denjenigen Kräften, welche die Flüssigkeitsbewegung erzeugen, eine auf die Kugel allein wirkende Zusatzkraft  $F_1$  von der Grösse  $(m - m') dw/dt$  gegeben sein.

Besteht keine derartige Kraft, so werden, wenn  $m$  und  $m'$  von einander verschieden sind, relative Bewegungen der Flüssigkeitstheilchen gegen die Kugel entstehen, und es werden sich um die Kugel herum Störungen der geradlinigen Strömung ausbilden von der Art derjenigen, welche eine ruhende Kugel in einem Flüssigkeitsstrome erzeugt. Wir betrachten zunächst noch diesen Specialfall; die Combination beider Fälle wird dann die Lösung unseres Problems ergeben.

Wenn in einer Flüssigkeit, die mit der constanten Geschwindigkeit  $\omega$  in der Richtung der positiven  $Z$ -Axe strömt, eine Kugel vom Radius  $R$  ruht und deren Centrum zum Anfangspunkte der Coordinaten gewählt wird, so hat das Geschwindigkeitspotential die Form<sup>1)</sup>:

$$\varphi_2 = \omega \left( z - \frac{R^3}{2} \frac{\partial}{\partial z} \right).$$

Aus dem Geschwindigkeitspotential berechnet sich der in der Flüssigkeit herrschende Druck, abgesehen von einem constanten Gliede, nach der Formel<sup>2)</sup>:

$$p = -\mu \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\mu}{2} \left\{ \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right\}$$

und die Kenntniss dieser Grösse ergibt die Componenten des von der Flüssigkeit auf den ruhenden Körper ausgeübten

1) Kirchhoff, Mechanik. 2. Aufl. p. 222.

2) Kirchhoff, l. c. p. 171.

Gesamtdruckes mittelst der über die Oberfläche des Körpers auszudehnenden Integrale:

$$X = - \int p \cos \alpha dS, \quad Y = - \int p \cos \beta dS, \quad Z = - \int p \cos \gamma dS,$$

wobei  $\alpha, \beta, \gamma$  die Winkel der nach aussen gerichteten Normale der Körperoberfläche mit den Coordinatenaxen bedeuten. Das Ergebniss der Rechnung für den Fall einer stationären Bewegung ist bekannt; ein mit constanter Geschwindigkeit fliessender Strom einer reibungslosen Flüssigkeit übt auf eine in ihm ruhende Kugel überhaupt keine fortbewegende Kraft aus. Anders, wenn die Bewegung nicht stationär ist. Auch dann wird der Einfluss einer in der Flüssigkeit ruhenden Kugel durch obigen Werth des Geschwindigkeitspotentials dargestellt; nur ist dann  $\omega$  nicht mehr als constant, sondern als eine Function der Zeit zu betrachten<sup>1)</sup> und infolgedessen hat  $\partial q / \partial t$  nicht mehr den Werth Null, sondern ist  $= z(1 + R^3/2r^3) \partial \omega / \partial t$ , also für die Oberfläche der Kugel  $= \frac{3}{2} \partial \omega / \partial t \cdot z$ . Dies in den Ausdruck für  $p$  und in die obigen Integrale eingesetzt, ergibt als Resultante der auf die Kugel ausgeübten Flüssigkeitsdrucke eine bewegende Kraft in Richtung der Flüssigkeitsströmung von der Grösse:

$$Z = \frac{3}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \mu \frac{\partial \omega}{\partial t} = \frac{3}{2} m' \frac{\partial \omega}{\partial t}.$$

Das Resultat entspricht dem bekannten Satze, dass eine Kugel, die sich in einer ruhenden Flüssigkeit geradlinig mit veränderlicher Geschwindigkeit bewegt, seitens der Flüssigkeit eine Gegenwirkung erfährt, die durch das Product aus der halben Masse der verdrängten Flüssigkeit in die Beschleunigung der Kugel gemessen wird.

Nehmen wir im Besonderen:

$$\omega = \omega_0 \cos 2\pi \frac{t}{T}$$

an, so haben wir wieder eine mit der Periode  $T$  hin- und herströmende Bewegung der Flüssigkeit im Unendlichen; das Geschwindigkeitspotential:

$$q_2 = \omega_0 \cos 2\pi \frac{t}{T} \left( z - \frac{R^3}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{r} \right)$$

1) W. Voigt, Elementare Mechanik. p. 353.

stellt den Einfluss einer im Koordinatenanfang ruhenden Kugel auf eine solche Bewegung dar, und dabei muss auf diese Kugel, wenn sie frei schwebend in der Flüssigkeit ruhen soll, eine äussere Kraft wirken, welche in jedem Augenblicke der von der Flüssigkeit ausgeübten beschleunigenden Druckkraft das Gleichgewicht hält, d. h. eine Kraft von der Form:

$$F_2 = -\frac{3}{2}m' \frac{\partial \omega}{\partial t} = +\frac{3}{2}\pi \omega_0 m' \sin 2\pi \frac{t}{T}.$$

Wir combiniren schliesslich die beiden besprochenen Lösungen der hydrodynamischen Gleichungen in der Art, dass wir uns zu der zuletzt erörterten Bewegung der Flüssigkeit bei ruhender Kugel eine periodische Gesamtbewegung des ganzen Systems nach Art der zuerst besprochenen Bewegungsform hinzugefügt denken; die Periode beider Bewegungen sei dieselbe; Amplitude und Phase der ersten Bewegungsform aber sollen so gewählt werden, dass die Zusatzkraft  $F_1$ , welche zur Herstellung dieser Bewegung auf die Kugel wirken muss, in jedem Augenblicke der Zusatzkraft  $F_2$ , welche zur Herstellung der zweiten Bewegungsform erforderlich ist, gleich und entgegengesetzt gerichtet ist. Bezeichnet man die Geschwindigkeit, die dem ganzen System ertheilt wird, wie vorhin mit  $w$ , wobei:

$$w = w_0 \cos \left( 2\pi \frac{t}{T} + \delta \right)$$

zu setzen ist, so lautet die Bedingung  $F_1 + F_2 = 0$ :

$$(m - m') \frac{\partial w}{\partial t} - \frac{3}{2}m' \frac{\partial \omega}{\partial t} = 0.$$

Ist die Bedingung erfüllt, so wirken auf die Kugel offenbar gar keine äusseren Kräfte mehr ein. Die Bewegung der Kugel ist dann also anzusehen als ausschliesslich durch die Bewegung der Flüssigkeit hervorgebracht. Die Geschwindigkeit der Kugel ist  $w$ , die der Flüssigkeit  $w + \omega = v$ , und das Verhältniss der Maximalgeschwindigkeiten  $w_0/v_0$ , das zugleich das Verhältniss der Amplituden der Bewegung ist, gibt uns das gesuchte Maass für die Stärke des Mitschwingens der Kugel in der schwingenden Flüssigkeit. Die aufgestellte Bedingung ergibt die Gleichung:

$$(m - m') w_0 \cdot \sin \left( 2\pi \frac{t}{T} + \delta \right) - \frac{3}{2}m' \omega_0 \sin 2\pi \frac{t}{T} = 0.$$

Da diese für alle Werthe von  $t$  erfüllt sein soll, so muss  $\delta = 0$  sein, und man erhält:

$$w_0 = \frac{\frac{3}{2}m'}{m - m'} \omega_0,$$

und daraus für das Amplitudenverhältniss:

$$\frac{w_0}{v_0} = \frac{3m'}{2m + m'}.$$

Bezeichnet man noch das Verhältniss der Dichtigkeiten der Substanz der Kugel und der Flüssigkeit, also das Verhältniss der Massen  $m/m'$  mit  $\sigma$ , so ist schliesslich:

$$\frac{w_0}{v_0} = \frac{3}{2\sigma + 1}.$$

Die vorstehenden Betrachtungen setzten eine reibungslose Flüssigkeit voraus. Will man den Einfluss der Reibung berücksichtigen, so kann man ebenfalls von einem bereits gelösten, bekannten Probleme ausgehen und auf dieses eine der soeben benutzten ganz ähnliche Betrachtungsweise anwenden. Die Pendelschwingungen einer Kugel in einer reibenden Flüssigkeit sind mehrfach behandelt worden, so von Stokes, O. E. Meyer, Kirchhoff. Ich verweise hinsichtlich der Einzelheiten auf die Hydrodynamik von Basset<sup>1)</sup> und entnehme der von ihm gegebenen Darstellung direct den folgenden, unserer Bezeichnungsweise angepassten Ausdruck für den Widerstand, den die schwingende Kugel seitens der Flüssigkeit erfährt:

$$Z = -\frac{m'}{2} \left\{ \left( 1 + \frac{9}{2KR} \right) \frac{d\omega}{dt} + \frac{9n}{2KR} \left( 1 + \frac{1}{KR} \right) \omega \right\}.$$

Dabei bedeuten  $R$  den Kugelradius,  $m'$  die Masse der verdrängten Flüssigkeit,  $\omega$  die Geschwindigkeit der Kugel,  $T = 2\pi/n$  die Schwingungsdauer und  $K$  den Werth von  $(n\mu/2k)^{1/2}$ , unter  $k$  die Reibungsconstante verstanden. Nehmen wir  $\omega$  in der Form an:

$$\omega = \omega_0 \cos 2\pi \frac{t}{T}$$

und führen noch die Bezeichnung ein:

$$b = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{kT}{\mu\pi}},$$

1) Basset, A Treatise on Hydrodynamics 2. p. 263. 1888.



so hat  $Z$  den Werth:

$$(1) \quad Z = +\omega_0 \frac{2\pi}{T} \left( \frac{m'}{2} + \frac{1}{2} m' b \right) \sin 2\pi \frac{t}{T} - \omega_0 \frac{2\pi m'}{T} b(1+b) \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Bedeutet  $\zeta$  die Verrückung der Kugel zur Zeit  $t$ , so würden wir durch die Annahme, dass auf die Kugel eine äussere Kraft  $Z'$  vom Betrage  $-\alpha^2 \zeta$  wirke, Pendelschwingungen der Kugel von abnehmender Amplitude erhalten. Damit die Kugel entsprechend dem obigen Werthe von  $\omega$  Schwingungen von constanter Amplitude beschreibt, muss offenbar eine äussere Kraft:

$$(2) \quad Z' = -\alpha^2 \zeta - Z$$

auf sie wirken; denn dann lautet die Bewegungsgleichung der Kugel:

$$m \frac{d^2 \zeta}{dt^2} = -\alpha^2 \zeta - Z + Z.$$

Da in diesem Falle  $-\alpha^2 \zeta = m \cdot d\omega/dt$  ist, so erhält man unter Benutzung von (1) für die beschriebene Art der Schwingung unterhaltende äussere Kraft den Ausdruck:

$$(3) \quad \left\{ \begin{aligned} Z' &= -\omega_0 \frac{2\pi}{T} \left( m + \frac{m'}{2} + \frac{1}{2} m' b \right) \sin 2\pi \frac{t}{T} \\ &\quad + \omega_0 \frac{2\pi m'}{T} b(1+b) \cos 2\pi \frac{t}{T}, \\ &= -B \sin \left( 2\pi \frac{t}{T} - \delta \right). \end{aligned} \right.$$

wenn  $B$  und  $\delta$  durch die folgenden Gleichungen definirt sind:

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} B \cos \delta &= \omega_0 \frac{2\pi}{T} \left( m + \frac{m'}{2} + \frac{1}{2} m' b \right), \\ B \sin \delta &= \omega_0 \frac{2\pi}{T} \frac{1}{2} m' b(1+b). \end{aligned} \right.$$

Zu der so bestimmten Bewegung denken wir uns eine periodische Gesamtbewegung des ganzen Systems, als eines starren, in der Weise hinzugefügt, wie wir es oben bei dem Falle einer reibungslosen Flüssigkeit bereits besprochen haben. Da hierbei relative Verschiebungen der Theilchen nicht vorkommen, so sind die Bewegungsgleichungen für eine reibende Flüssigkeit auch hierbei selbstverständlich erfüllt, und die Summe beider Lösungen wird daher, entsprechend der Form jener Differentialgleichungen, wieder eine mögliche Lösung dieser Gleichungen darstellen. Diese zweite Bewegung, die ebenfalls parallel der  $Z$ -Axe und mit derselben Periode

wie die erste erfolgen soll, erfordert einerseits auf die Flüssigkeit wirkende Druckkräfte, deren Angriffsflächen im Unendlichen liegen sollen, und andererseits eine auf die Kugel wirkende äussere Kraft  $Z''$  von der Grösse  $(m - m') \cdot dv/dt$ , wenn  $v$  die Geschwindigkeit des Systems in diesem Falle bedeutet. Amplitude und Phase dieser zweiten Bewegung sollen so gewählt werden, dass die durch sie bestimmte Kraft  $Z''$  in jedem Augenblicke der zur Erzeugung der ersten Bewegung erforderlichen Kraft  $Z'$  gleich und entgegengerichtet ist. Demnach muss  $v$  die Form haben:

$$(5) \quad v = v_0 \cos \left( 2\pi \frac{t}{T} - \delta \right),$$

und es muss die Bedingung bestehen:

$$(6) \quad v_0 = - \frac{B}{m - m'} \cdot \frac{T}{2\pi}.$$

Die Summe der auf die Kugel wirkenden äusseren Kräfte ist dann in jedem Augenblicke gleich Null und die resultirende Bewegung der Kugel kann daher angesehen werden als ausschliesslich hervorgebracht durch die Drucke, welche die Flüssigkeit infolge der durch (5) definirten Bewegung auf die Kugel ausübt. Die Bewegung der Kugel im Verhältniss zu der der Flüssigkeit, d. h. der Grad des Mitschwingens bestimmt sich dann leicht in folgender Weise:

Die resultirende Geschwindigkeit der Kugel  $w$  ist nach dem Gesagten:

$$(7) \quad \begin{cases} w = \omega + v \\ = \left( \omega_0 - \frac{B \cos \delta}{m - m'} \frac{T}{2\pi} \right) \cos 2\pi \frac{t}{T} - \frac{B \sin \delta}{m - m'} \frac{T}{2\pi} \sin 2\pi \frac{t}{T} \\ = w_0 \cos \left( 2\pi \frac{t}{T} + \varepsilon \right), \end{cases}$$

wobei  $w_0$  und  $\varepsilon$  durch folgende Bedingungen bestimmt sind:

$$(8) \quad \begin{cases} w_0 \cos \varepsilon = \omega_0 - \frac{B \cos \delta}{m - m'} \frac{T}{2\pi}, \\ w_0 \sin \varepsilon = \frac{B \sin \delta}{m - m'} \frac{T}{2\pi}. \end{cases}$$

Mittelst der Gleichungen (4) und (8) sind die gesuchten Grössen, nämlich die Phasendifferenz  $\varepsilon + \delta$  zwischen der Schwingung der Kugel und der der Flüssigkeit im Unend-

lichen, und das Verhältniss  $w_0/v_0$  zu berechnen; letzteres gibt wieder wie vorhin das Maass für die Stärke des Mitschwingens ab. Wir erhalten zunächst durch Einführung von (4) in (8):

$$(9) \quad \begin{cases} w_0 \cos \varepsilon = -\frac{\omega_0}{m-m'} \left( 3\frac{m'}{2} + \frac{1}{2} m' b \right), \\ w_0 \sin \varepsilon = \frac{\omega_0}{m-m'} \frac{1}{2} m' b (1+b), \end{cases}$$

und folglich:  $\operatorname{tg} \varepsilon = -\frac{b+b^2}{\frac{3}{2} + b},$

ferner aus (4):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{b+b^2}{\frac{3}{2} \frac{2\sigma+1}{3} + b} = \frac{b+b^2}{\frac{3}{2} a + b},$$

wenn wir das Amplitudenverhältniss in der reibungslosen Flüssigkeit  $3/(2\sigma+1)$  mit  $1/a$  bezeichnen. Aus der Vereinigung beider Gleichungen folgt:

$$(10) \quad \operatorname{tg}(\varepsilon + \delta) = -\frac{1}{2}(a-1) \frac{b+b^2}{a + \frac{3}{2}(a+1)b + \frac{9}{2}b^2 + \frac{9}{2}b^3 + \frac{1}{2}b^4}.$$

Andererseits ergibt sich aus (4) und (6):

$$v_0^2 = \frac{1}{4} \frac{\omega_0^2 m'^2}{(m-m')^2} \{a^2 + 3ab + \frac{3}{2}b^2 + \frac{3}{2}b^3 + \frac{1}{2}b^4\}$$

und aus (9):

$$w_0^2 = \frac{1}{4} \frac{\omega_0^2 m'^2}{(m-m')^2} \{1 + 3b + \frac{3}{2}b^2 + \frac{3}{2}b^3 + \frac{1}{2}b^4\},$$

also:

$$(11) \quad \frac{w_0}{v_0} = \sqrt{\frac{1 + 3b + \frac{3}{2}b^2 + \frac{3}{2}b^3 + \frac{1}{2}b^4}{a^2 + 3ab + \frac{9}{2}b^2 + \frac{9}{2}b^3 + \frac{1}{2}b^4}}.$$

Die Gleichungen (10) und (11) enthalten die Lösung des Problems, wenn wir hinzunehmen, dass:

$$a = \frac{2\sigma+1}{3} \quad \text{und} \quad b = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{kT}{\mu\pi}} \quad \text{ist.}$$

Man ersieht aus ihnen, dass für  $\sigma=1$ , d. h. wenn die Masse der Kugel gleich der der verdrängten Flüssigkeit ist, die Phasendifferenz  $\varepsilon + \delta = 0$  und  $w_0 = v_0$  wird. Andererseits verschwindet die Phasendifferenz für  $b=0$ ; dies ist offenbar der Fall bei einer reibungslosen Flüssigkeit; das Amplitudenverhältniss wird bei diesem Werth von  $b$ :

$$\frac{w_0}{v_0} = \frac{1}{a} = \frac{3}{2\sigma+1},$$

wie wir es oben bereits gefunden hatten. Das Auftreten einer Phasendifferenz zwischen der Schwingung der Flüssigkeit und der dadurch verursachten Schwingung der Kugel ist also durch die Reibung der Flüssigkeit bedingt; derartige Phasendifferenzen zwischen den verschiedenen Schichten der bewegten Flüssigkeit treten bei oscillatorischen Bewegungen reibender Flüssigkeiten immer auf. Die Gleichung (10) lehrt aber ferner, dass die Phasendifferenz auch dann gegen Null convergirt, wenn  $b$  sehr gross wird, so gross, dass alle übrigen Glieder gegen  $b^4$  zu vernachlässigen sind. Das würde bei gleichem Kugelradius für sehr grosse Werthe der Schwingungsdauer und bei bestimmter Schwingungsdauer für ausserordentlich kleine Werthe des Kugelradius eintreten können. Für diesen Fall wäre zugleich  $w_0 = v_0$ . Auch dieses Ergebniss ist unmittelbar verständlich. Eine unendlich kleine Kugel wird die Bewegungen der Flüssigkeit vollständig mitmachen. Da demnach die Phasendifferenz zweimal gegen Null convergirt, so muss sie für einen bestimmten Werth von  $b$  ein Maximum besitzen.

Die Gleichungen sind unter der Annahme abgeleitet, dass die Flüssigkeit incompressibel sei. Nach dem in der Einleitung Bemerkten wird man erwarten dürfen, dass diese Gleichungen wenigstens als eine angenäherte Lösung auch für den Fall compressibler Medien angesehen werden können, vorausgesetzt, dass der Kugelradius sehr klein ist gegen die Länge der Schallwelle, welche in dem vorausgesetzten Mittel der gegebenen Schwingungsdauer entsprechen würde. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn wir die Gleichungen anwenden, um uns über die Mitbewegung kleiner Körper im Schwingungsbauche einer stehenden Luftwelle, z. B. des Staubes in der Kundt'schen Röhre, eine ungefähre Vorstellung zu machen. Allerdings könnte hier ein anderer Einwand erhoben werden. Der Behandlung unseres Ausgangsproblems, der Schwingungen einer Kugel in einer reibenden Flüssigkeit, liegt, wie bei allen Reibungsproblemen, die Voraussetzung zu Grunde, dass die Geschwindigkeiten unendlich klein seien. Diese Voraussetzung dürfte aber bei den schnellen akustischen Schwingungen, um die es sich hier handelt, kaum mehr zutreffen; die Versuche, welche Hr.

Kayser über die Schallgeschwindigkeit in Röhren angestellt hat<sup>1)</sup>, sprechen vielmehr entschieden gegen diese Voraussetzung. Denn auch die Formel, welche Kirchhoff für den Einfluss der Reibung und der Wärmeleitung auf die Schallbewegung in Röhren abgeleitet hat<sup>2)</sup>, beruht auf der Annahme unendlich kleiner Geschwindigkeiten. Hr. Kayser aber findet, dass diese Formel zwar der Form nach den Beobachtungen genügt, dass jedoch dem Coefficienten des Correctionsgliedes nicht derjenige Werth, welcher sich aus den üblichen Bestimmungen der Reibung und Wärmeleitung ergeben würde, sondern ein viermal grösserer zuertheilt werden muss, wenn die Formel zu dem richtigen Werthe der Schallgeschwindigkeit führen soll. Der genannte Coefficient  $\gamma$  enthält die Reibungsconstante  $k$  und die Constante der Wärmeleitung  $\nu$  in der Form:

$$\gamma = \sqrt{k} + \left( \frac{a}{b} - \frac{b}{a} \right) \sqrt{\nu},$$

wobei  $a$  den wahren,  $b$  den Newton'schen Werth der Schallgeschwindigkeit bedeutet. Nach Kirchhoff dürfte besonders die Berechtigung, den gewöhnlichen Wärmeleitungscoefficienten für  $\nu$  zu setzen, zweifelhaft erscheinen. Darnach würde der Hauptantheil der Kayser'schen Correction auf das zweite Glied des Coefficienten fallen, und man würde jedenfalls für den Reibungscoefficienten schon zu hoch greifen, wenn man die Correction gleichmässig auf beide Glieder vertheilen, d. h. jeden der Coefficienten 16mal grösser als seinem gewöhnlichen Werthe nach annehmen wollte. Auch in unserem Probleme handelt es sich um den Einfluss der Reibung bei Schallschwingungen, und die Analogie mit den Versuchen Kayser's könnte den Gedanken nahe legen, dass auch unsere Formeln der Wirklichkeit besser entsprechen würden, wenn man in ihnen der Reibungsconstante statt des gewöhnlichen Werthes einen anderen, ähnlich wie bei den Versuchen Kayser's zuertheilte. Aber der Einfluss der Reibung ist gerade bei Luftschwingungen überhaupt nur gering. Denn wegen der geringen Dichte der Luft gegen

1) H. Kayser, Wied. Ann. 2. p. 218. 1877.

2) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 134. p. 177. 1868.

die der festen und flüssigen Substanzen wird  $a$  stets sehr gross sein,  $b$  dagegen wird wegen des geringen Betrages der Schwingungsdauer bei den höheren, für die Kundt'schen Versuche meist benutzten Tönen im allgemeinen klein sein und gegen  $a$  nur dann ins Gewicht fallen, wenn der Radius der Kugel ausserordentlich klein ist. Um die Verhältnisse zu veranschaulichen, mögen einige Beispiele berechnet werden. Dabei sollen, um den Einfluss der Reibung deutlicher hervortreten zu lassen, die Berechnungen sowohl mit dem gewöhnlichen, als auch mit einem 16mal grösseren Werthe des Reibungscoëfficienten durchgeführt werden.

1. Die Kugel sei aus Kork und von der Grösse der Korkstäubchen, die man zur Erzeugung der Kundt'schen Staubfiguren verwendet, also  $R$  etwa 0,02 cm. Nehmen wir die Dichtigkeit des Korkes  $= 0,2$ , die der Luft  $\mu = 0,0012$ , so ist  $a = 111,4$ . Also das Amplitudenverhältniss in einer reibungslosen Flüssigkeit:

$$\frac{v_0}{w_0} = \frac{1}{a} = 0,009.$$

Die Schwingungszahl des benutzten Tones sei 2000, also  $T = 0,0005$  sec.; dem würde ein Knotenabstand von 8,25 cm in der Kundt'schen Röhre entsprechen. Endlich ist für Luft der gewöhnliche Werth des Reibungscoëfficienten:

$$k = 0,0319 \frac{\text{g}}{\text{cm sec}}.$$

Mit diesem Werthe der Reibungsconstanten berechnet sich  $b$  zu 0,2510 und daraus:

$$\frac{w_0}{v_0} = 0,013, \quad \varepsilon + \delta = -18^\circ 39',$$

während für einen 16mal grösseren Werth von  $k$  sich ergeben würde:

$$\frac{w_0}{v_0} = 0,035 \quad \text{und} \quad \varepsilon + \delta = -48^\circ 46'.$$

2. Die Kugel sei ein Wassertröpfchen von der Grösse eines Wolken- oder Nebелеlementes. Nehmen wir ihren Radius  $= 0,001$  cm an, so würde nach der Stokes'schen Formel ihre infolge der Luftreibung constante Fallgeschwindigkeit in vollkommen ruhiger Luft ungefähr 1 cm betragen.



Für eine solche Kugel ergibt unsere Formel  $a = 555,8$ ; also das Amplitudenverhältniss ohne Berücksichtigung der Reibung:

$$\frac{w_0}{v_0} = 0,0018.$$

Für  $k = 0,0,19$  ist  $b = 5,020$  und daraus:

$$\frac{w_0}{v_0} = 0,082, \quad \varepsilon + \delta = -74^\circ 45',$$

während der 16mal grössere Werth von  $k$  zu den Werthen führen würde:

$$\frac{w_0}{v_0} = 0,74 \quad \varepsilon + \delta = -39^\circ 45'.$$

3. Nimmt man in dem zweiten Beispiele den Werth von  $R$  nur halb so gross, also  $R = 0,0,5$  cm — die Fallgeschwindigkeit würde dann ungefähr 3 mm in der Secunde betragen — so erhält man für den kleineren Werth von  $k$ :

$$\frac{w_0}{v_0} = 0,28 \quad \text{und} \quad \varepsilon + \delta = -68^\circ 15',$$

für den grösseren dagegen:

$$\frac{w_0}{v_0} = 0,97 \quad \text{und} \quad \varepsilon + \delta = -12^\circ 27'.$$

Man ersieht aus diesen Beispielen, wie bedeutend der Einfluss der Reibung wird, sobald die Grösse der Kugeln so gering ist, dass auch ihre Geschwindigkeit beim freien Falle ausschliesslich durch den Reibungswiderstand bestimmt ist. Aber abgesehen von diesen extremen Fällen wird selbst bei Körpern von so geringen Dimensionen, wie sie Korkstaub hat, und selbst unter dem Einflusse der Reibung der Grad des Mitschwingens immer nur ein sehr geringer sein. Das gilt für den Fall einzelner Kugeln, die allseitig von der Flüssigkeit umgeben sind; es wird in erhöhtem Maasse gelten, wenn die Körper auf einer festen Unterlage ruhen. Man könnte einwenden, dass Cl. Neumann<sup>1)</sup> durch intermittierende Beleuchtung ein thatsächliches Hin- und Herschwingen der Rippen der Kundt'schen Staubfiguren beobachtet hat. Doch lassen sich aus unseren, für eine einzelne Kugel abgeleiteten Formeln natürlich keinerlei Schlüsse auf den Grad des Mitschwingens ziehen, der einer solchen wandförmigen Gruppierung von Körperchen zukommen würde.

1) Cl. Neumann, Wien. Anzeiger. 1870. Nr. 28. p. 221.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLII.

Jedenfalls glaube ich aus diesen Betrachtungen folgende zwei Schlüsse ziehen zu können:

1. Wenn wir im Schwingungsbauche einer Kundt'schen Röhre den Staub beim Tönen in Bewegung gerathen sehen, so werden diese Bewegungen anderen Kräften als der rein fortführenden Wirkung der hin- und herströmenden Luftmasse zuzuschreiben sein.

2. Für die weitere Behandlung der akustischen Bewegungserscheinungen, im besonderen für die Herleitung der die Bewegung des Staubes erzeugenden Kräfte aus hydrodynamischen Principien wird es in anbetracht des geringen Grades des Mitschwingens gestattet sein, die festen Körperchen in der schwingenden Flüssigkeit überhaupt als ruhend zu betrachten.

Physikal. Inst. der Univ. Leipzig, Dec. 1890.

## II. Beziehung zwischen Absorption und Empfindlichkeit sensibilisirter Platten; von J. J. Acworth.

(Hierzu Taf. III u. IV.)

### Einleitung.

In einer Notiz über „Luminescenz und chemische Wirkungen des Lichtes“ hat E. Wiedemann<sup>1)</sup> eine Theorie in Bezug auf die Schwingungen der Molecüle, ihre Amplituden und die damit zusammenhängenden Zersetzungserscheinungen etwa mit folgenden Worten gegeben:

„Das Auftreten von Luminescenz<sup>2)</sup> ist ein Zeichen, dass innerhalb eines Molecüles sehr lebhaft Schwingungsbewegungen vorhanden sind. Derartige gesteigerte Schwingungsbewegungen müssen offenbar in allen Fällen auftreten, wo eine Absorption eines einfallenden Lichtstrahles stattfindet, denn die Absorption beruht in der Vergrößerung der Amplituden der Schwingungen im Molecül auf Kosten der einfallenden; die in diesen Schwingungen innerhalb des Molecüls vorhandene Energie wird dann sei es in Strahlung, sei es in Wärmebewegung verwandelt. Wir können beide Vorgänge als eine Art Dämpfung auffassen. Bei der Fluorescenz spielt der erste Factor eine grosse Rolle, bei der Absorption ohne Lichtentwicklung der zweite.

Ist  $a$  die Amplitude des einfallenden Lichtes,  $\alpha$  eine dem Absorptionscoefficient entsprechende Grösse,  $\beta$  eine Grösse, die die Dämpfung misst, so ist die Amplitude in den absorbirenden Theilchen zur Zeit  $t$  nach Beginn des Versuches, wenn  $C$  eine Constante ist:

$$\delta = C \frac{\alpha a}{\beta} (1 - e^{-\beta t}).$$

Die grösste Amplitude, die überhaupt entstehen kann, ist:

$$D = C \frac{\alpha a}{\beta}.$$

1) E. Wiedemann, Eder's Jahrbuch. 1890.

2) E. Wiedemann, Wied. Ann. 37. p. 177. 1889.

Ist ein Körper durch einfallendes Licht zersetzbar, so tritt diese Zersetzung ein, wenn infolge der Absorption die Amplitude  $\delta$  im Molecül eine bestimmte Grösse erreicht hat. Bleibt der Maximalwerth von  $\delta$ , d. h.  $D$ , unter einer bestimmten Grösse, so kann überhaupt keine Zersetzung stattfinden. Der Werth von  $D$  hängt aber einmal von  $\alpha$  und dann von  $\beta$  ab; ist  $\alpha = 0$ , d. h. ist die Absorption Null, so ist auch  $D = 0$ , also die chemische Wirkung Null; ist  $\beta$  sehr gross, findet also die Umwandlung der Bewegung innerhalb des Molecüls sehr schnell statt, so zeigt sich trotz starker Absorption keine Zersetzung.

Nun ist  $\beta$  wahrscheinlich für die Stellen stärkster Absorption am grössten, daher kann, wenn wir mit der betreffenden Substanz eine Platte sensibilisiren, sehr wohl für einfallende Strahlen, die diesem Maximum entsprechen, nicht das Maximum der Empfindlichkeit eintreten, sondern für andere ihnen benachbarte.“

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. E. Wiedemann habe ich in dieser Richtung Versuche angestellt, um sowohl die Absorption, als auch die Sensibilität (Empfindlichkeit) für Platten zu bestimmen, die mit einer durch Farbstoffe sensibilisirten Bromsilberemulsion überzogen waren.

Zunächst soll eine kurze historische Uebersicht über frühere Arbeiten in dieser Richtung gegeben werden; ich möchte aber gleich bemerken, dass bisher nicht die Absorption der Bromsilberplatte selbst genauer untersucht wurde, die für verschiedene Theile des Spectrums sensibilisirt war, sondern dass dies für gefärbte Gelatineplatten ohne Bromsilberzusatz oder mit Lösungen des Farbstoffes geschah.

H. W. Vogel hat gezeigt, dass eine Sensibilität in demjenigen Theile des Spectrums eintritt, in dem auch die Absorption sich zeigt — eine Thatsache, die natürlich richtig ist; aber er ging noch weiter, indem er annahm, dass das Sensibilitätsmaximum und das Absorptionsmaximum zusammenfallen.

Auch Abney stellt die Behauptung auf, dass Sensibilität und Absorption der Lage nach im Spectrum durchaus übereinstimmen. In einem Vortrage<sup>1)</sup>, den er letztes Jahr hielt, sagte er:

1) Abney, Photo. News. 21. Juni 1889.

„Dieses Papier wurde mit Bromsilber bedeckt, und wenn man eine Bromsilberschicht vor den Spalt stellt, sieht man, dass die Absorption genau an der Stelle auftritt, wo die chemische Wirkung stattgefunden hat.“

C. H. Bothamley bemerkt in einem Vortrage, den er am 30. Januar 1887 vor der chemischen Industriegesellschaft gehalten hat, folgendes: „Wenn die Absorptionsspectra (eines mit dem Farbstoff überzogenen Gelatinehäutchens), die auf diese Art beobachtet werden, mit der Sensibilisirungswirkung der einzelnen Farbstoffe verglichen wurden, so findet man, dass in jedem Falle das Absorptionsband und das Band der Sensibilisirungswirkung einander entsprechen, aber nicht zusammenfallen. Die Stelle der Sensibilisirungswirkung ist dem rothen Ende des Spectrums näher, wie die des Absorptionsmaximums. Dies Verschieben rührt von der Verbindung des Farbstoffes mit den dichten Theilchen des Silberbromids her, übereinstimmend mit dem Gesetze von Kundt. Wenn jedoch das Absorptionsspectrum der gefärbten Bromsilbergelatine selbst untersucht wird, so findet man, dass das Absorptionsband und die Stelle der Sensibilisirung absolut übereinstimmen, — ein Resultat, das eine weitere Bestätigung der zuerst von Draper gefundenen und von H. W. Vogel u. A. sicher bestätigten Thatsache liefert, dass, wenn Lichtstrahlen irgend eine Wirkung auf eine Substanz ausüben sollen, sie von dieser Substanz absorbirt werden müssen.

Einige Versuche von J. B. Messerschmitt<sup>1)</sup>, welcher die Absorptionscoefficienten einer Reihe von Farbstoffen bestimmte, die in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst waren, führten diesen zu dem Schlusse, dass die Absorptionsbanden der Farbstoffe keine bestimmte Lage im Spectrum haben, sondern dass diese bedeutend durch das umgebende Medium beeinflusst wird. Mit der Zunahme der Dichtigkeit des Lösungsmittels wächst auch die Verschiebung der Absorptionsbänder gegen das Roth. Die von ihm bestimmten Lagen des Absorptionsmaxima und Sensibilisirungsmaxima fallen durchaus nicht zusammen; er glaubt aber, dass wir uns ein Lösungsmittel so dicht denken können, dass die Verschiebung der Absorptionsbanden so

1) J. B. Messerschmidt, Wied. Ann. 25. p. 655. 1885.

gross wird, dass sie mit den Lagen der Sensibilisierungswirkung zusammenfallen. Er nahm an, dass dies bei dem dichten Bromsilber der Fall sei.

Eder sagt in seinem neuen Werke: „Photographie mit Bromsilbergelatine“ so ziemlich dasselbe, was die Verschiebung der Sensibilisierungswirkung gegenüber der Absorption des Farbstoffes selbst betrifft. „Dadurch ist bewiesen, dass das Maximum der Sensibilisierung bei gefärbten Bromsilbergelatineplatten mit dem Maximum der Absorption in gefärbter Gelatine nicht identisch ist, sondern dass man die Färbung des Bromsilbers selbst in Betracht ziehen muss. Dass das Bromsilbermolecul thatsächlich gefärbt wird, habe ich experimentell gezeigt. Zur Erklärung der grösseren Verschiebung des Maximums der mit Lichtabsorption verbundenen photographischen Sensibilisierung von Bromsilber kann das Kundt'sche Gesetz angeführt werden, nach welchem in den meisten Fällen mit der Zunahme des Brechungsvermögens des Mediums der Absorptionsstreifen des von ihm eingeschlossenen Farbstoffes gegen das rothe Ende hin verschoben wird.“

#### Apparat und Methode.

**Spectralapparat.** Zur Untersuchung der spectralen Absorption und der spectralen Sensibilität benutzte ich ein Spectroskop, das im wesentlichen nach dem Modell der Kirchhoff-Bunsen'schen Spectroskope gebaut war.<sup>1)</sup>

Das Prisma war aus Flintglas, die brechende Oberfläche war 60 qmm; die Linsen des Collimators und des Beobachtungsfernrohres hatten 41 mm im Durchmesser und eine Brennweite von 32,5 cm. Die Rohre des Collimators und des Beobachtungsfernrohres konnten von 27 bis auf 39 cm ausgezogen werden. Das Collimator-, Beobachtungsfernrohr und Scalrohr liessen sich ausser um die Axe des Apparates noch um eine horizontale Axe drehen und dadurch mehr oder weniger gegen die verticale Axe neigen. Durch möglichst solide Construction des Ganzen war die Gefahr der Verschiebung der einzelnen Theile des Apparates vermieden.

---

1) Dasselbe war in vorzüglicher Weise von dem Mechaniker des physikalischen Institutes in Erlangen, Hrn. Böhner, ausgeführt.



Cassette. Nahe dem Ocular war in dem Fernrohr ein Rahmen mit seitlichen Oeffnungen eingesetzt, in welchen eine Cassette von folgender Construction eingeschoben werden konnte.

Sie besteht (Fig. 1 Taf. III, perspectivische Ansicht Fig. 2, Querschnitt) aus einem Messingrahmen *A*, *A*, *A*. *B* ist ein rechtwinkliger Ausschnitt in der Cassette, 27 auf 39 mm. *C* ist eine schmale Leiste, auf der die lichtempfindliche Platte ruht. *D* ist ein Schieber, der längs der Rückenwand der Cassette in einer Rinne sich bequem hin und her verschiebt. *E* ist ein anderer Schieber an der Vorderseite der Cassette, der sich ebenso in einer passenden Rinne leicht bewegen lässt. Sind die beiden Schieber eingesetzt, so ist die Cassette lichtdicht verschlossen. Um die Platte möglichst fest in ihrer Lage zu halten, wurde zwischen dem hinteren Theile der Platte und dem Schieber *D* eine aus einer dünnen Uhrfeder hergestellte Feder (Fig. 4), die passend gebogen war, eingesetzt. Um die Cassette immer genau an dieselbe Stelle im Apparate zu bringen, wurde sie mit einem kleinen Loch *F* versehen. Diesem entsprechend befand sich ein ähnliches kleines Loch in dem obenerwähnten Rahmen am Spectralapparat; durch beide Löcher wird ein kleiner Stift gesteckt.

Sollte die Absorption bestimmt werden, so wurde eine in besonderer Weise sensibilisirte Platte in die Cassette eingesetzt. Vor den Schlitz wurde die Platte gestellt, deren Absorption zu bestimmen war, und zwar entweder ein mit Farbstoff getränktes Gelatineblättchen oder die mit dem Farbstoff sensibilisirte Bromsilberplatte. Diese Platte, welche gewöhnlich ungefähr 27 mm breit war und verschiedene Längen hatte, wurde in einen Rahmen (Fig. 3) von folgender Construction gestellt: *A* ist die untere Seite eines dicken Holzklotzes; *B*, *B* und *B* stellen den oberen Theil und die Seiten eines Schlitzes vor, durch welchen die absorbirende Platte geschoben wird. *C*, *C* ist ein Schlitz, welcher ca. 1,5 mm breit, nämlich etwas breiter ist, als die Dicke der Platte, an welcher der Versuch gemacht werden sollte. *D* ist eine ca. 3 mm breite und ca. 20 mm hohe Oeffnung. Durch diese Oeffnung fällt das Licht durch die absorbirende Platte hindurch auf den Spalt. An meinem Apparat ist *CD* ungefähr 30 cm. Während eines Versuches

wurde die Platte in kurzen Intervallen mit der Hand vorgeschoben, sodass beständig neue Theile der Platte vor den Spalt traten. War die Platte sehr lichtempfindlich, so wurde sie rascher bewegt.

Zur Bestimmung des Sensibilitätsmaximum wurden die Platten genau entsprechend den Dimensionen der Cassette ausgeschnitten.

Die Scalentheile der Millimeterscala wurden stets auf der Platte mitphotographirt, wenn diese entweder zur Aufnahme des Absorptions- oder des Sensibilitätsspectrums gedient hatte. Gewöhnlich wurden beide Aufnahmen zu gleicher Zeit gemacht. Um den oberen Theil der Platte für das Bild der Scala frei zu lassen, wurde die untere Hälfte des Spaltes bedeckt.

Vorversuche ergaben die günstigste Expositionszeit.

Die Lichtquelle. — Um stets unter möglichst gleichen Bedingungen zu arbeiten, habe ich bei den folgenden Versuchen mit einer oder zwei besonders erwähnten Ausnahmen nur eine Art von Lichtquelle verwendet, nämlich einen Gasbrenner nach Welsbach. (Der wesentliche Bestandtheil dieses Brenners besteht aus einem Mantel, der dadurch hergestellt wird, dass man einen passend geformten gazeartigen Stoff mit einer Mischung der seltenen Erden (Lanthan, Cer etc.) tränkt. Vor dem Gebrauch wird die organische Materie verbrannt, wobei ein zerbrechliches erdiges Gerüst zurückbleibt. Wird der Mantel durch einen Bunsenbrenner weissglühend gemacht, wie es bei der Welsbach'schen Vorrichtung der Fall ist, so glüht er mit einem Licht, das reich an blauen und violetten Strahlen ist. Ich verwendete Mäntel, die ein ausgezeichnetes weisses Licht gaben. In einigen Fällen dauerte die Exposition nur Secunden; in anderen aber 5, 10 und sogar 20 Stunden, je nach der verwendeten Platte.

Die Millimeterscala war immer durch einen Fischschwanzbrenner beleuchtet.

Bestimmung der Wellenlängen mit Bezug auf die Millimeterscala. — Um die Wellenlängen zu bestimmen, die den verschiedenen Theilen der Scala entsprechen, welche an derselben Stelle blieb, wovon ich mich besonders über-

zeugte, photographirte ich das Sonnenspectrum und die Scala auf derselben Platte.

Nachdem die Scalentheile bestimmt waren, die den verschiedenen Fraunhofer'schen Linien entsprechen, habe ich eine Curve gezeichnet, bei der als Abscissen die Scalentheile, als Ordinaten die Wellenlängen dienten. Aus derselben entnahm ich dann die einem beliebigen Scalentheil entsprechende Wellenlänge. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Scalentheile und der entsprechenden Wellenlängen:

32 A — 7604	50 D — 5892	70 — 4915	90 — 4850
35 — 7200	55 — 5580	72 F — 4860	92,5 G — 4307
38 B — 6867	60 — 5315	75 — 4770	95 — 4250
40 — 6625	61,5 E — 5269	80 — 4620	100 — 4155
41 C — 6582	65 — 5100	85 — 4475	111 H — 3968
45 — 6650			

Herstellung der Emulsionen. Die Emulsionen werden in folgender Weise hergestellt.

Sollte dieselbe Platte sowohl auf die Absorption als auch auf ihre eigene spectrale Empfindlichkeit untersucht werden, so musste die Emulsion möglichst durchscheinend sein, damit sie nicht zuviel Licht absorbirt; mit anderen Worten, die Emulsion musste „feinkörnig“ sein, dann sind aber die Platten sehr unempfindlich. Eder<sup>1)</sup> bemerkt gelegentlich über die Schwierigkeiten bei derartigen Versuchen: „Farbstofflösungen geben ganz andere Absorptionsspectra, als trockene Farbstoffe. Am besten hätten wohl gefärbte Bromsilberblättchen entsprochen; da jedoch diese schwer herzustellen sind, begnügte ich mich mit gefärbten Gelatinefolien.“

Der Farbenzusatz musste in genügender Menge erfolgen, um eine sichtbare Absorption hervorzurufen. Dieses hatte häufig zur Folge, dass die allgemeine Sensibilität und zwar bedeutend erniedrigt wurde; besonders bei einigen Anilinfarben, bei denen ein Ammoniakzusatz nicht angewendet werden konnte, um die allgemeine Sensibilität zu erhöhen.

In vielen Fällen erfordert es ziemlich viel Uebung, um in jeder Hinsicht gute Resultate zu bekommen. Die Farbstoffmenge, welche im Verhältniss zu dem vorhandenen Silberbromid zugesetzt wurde, variirte bedeutend: von 0,5 bis 25 Ge-

1) Eder, Photographie mit Bromsilbergelatine p. 178.

wichtsprocenten. In den meisten Fällen waren die Platten, welche für die Absorption gebraucht wurden, dünner mit der Emulsion überzogen, als jene, die auf ihre eigene spectrale Sensibilität untersucht wurden.

Um die Absorptionsspectra zu photographiren, musste eine Platte hergestellt werden, die ohne Unterbrechung vom Ultravioletten bis zum äussersten sichtbaren Roth, ohne Maxima und Minima der Sensibilität zu zeigen, empfindlich war. Ich versuchte dies durch Zusatz verschiedener Stoffe — so von Chlorophyll, von verschiedenen gelben Farbstoffen und organischen Körpern, die verschiedene Farbstoffe enthielten, zu den Emulsionen zu erreichen, aber ohne Resultat. Dagegen ergaben sich die gewünschten Resultate bei Zusatz von Jaborandi-Tinctur. Die Tinctur enthält ausser dem Alkaloid eine beträchtliche Menge eines grünlich-gelben Farbstoffes. Sie kann zu der Bromsilbergelatine-Emulsion entweder vor oder nach Herstellung der Emulsion gesetzt werden. Die Gegenwart von Ammoniak ist nothwendig, sowie der kleinste mögliche Ueberschuss von Silbernitrat. Leider gelang es mir nicht immer, mit diesem Präparat gute Resultate zu erzielen. Von 9 oder 10 Emulsionen waren nur ungefähr 3 brauchbar. Eine solche Unsicherheit ist indessen bekanntlich bei vielen Emulsionen zu finden. Wird die Tinctur der Emulsion zugesetzt, gerade bevor man mit ihr die Platten überzieht, so muss man ausser Ammoniak noch etwas Silbernitrat hinzusetzen. Die so sensibilisirte Bromsilberplatte zeigt von *F* gegen das brechbarere Ende des Spectrums hin eine Empfindlichkeitscurve, wie gewöhnliches Bromsilber; von *F* bis *B* nimmt die Sensibilität ungefähr bis auf  $\frac{1}{3}$ , aber ganz gleichförmig ab. Sie zeigt kein irgend erhebliches Maximum oder Minimum. Bei einigen Emulsionen zeigte sich ein ganz schwaches Maximum bei *C*, das aber bei anderen nicht zu beobachten war. Diese Platten wirken leider sehr langsam, ungefähr 100mal langsamer, als die gewöhnlichen Platten des Handels.

Entwicklung der Negative. — Bei allen folgenden Versuchen wurde ein Hydrochinon-Entwickler benutzt. Er bestand aus:

<i>A</i>		<i>B</i>	
Hydrochinon	18 g	Natronhydrat	11,5 g
KBr	3,5 "	Wasser	1000 ccm
Natriumsulfit	100 "		
Wasser	1000 ccm		

Gewöhnlich wurden von beiden Flüssigkeiten gleiche Volumina angewandt. Manchmal wurde — je nach den Umständen — etwas mehr von *A* mit Erfolg angewandt.

Zeichnungen. Nach den Aufnahmen werden dann die auf der Tafel III enthaltenen Zeichnungen entworfen. Dabei entspricht die Curve  $E_1, E_2 \dots E_n$  stets der Empfindlichkeit,  $a$  der Absorption der mit dem Farbstoff allein getränkten Gelatineschicht,  $a_1, a_2 \dots a_n$  der Absorption der mit Farbstoff und Bromsilber versetzten Gelatineschicht.  $a_1$  und  $E_1$ ,  $a_2$  und  $E_2 \dots$  beziehen sich jeweilig auf dieselbe Emulsion. Die kleineren Zahlen bezeichnen die laufende Nummer der der Zeichnung zu Grunde gelegten Platte. Bei der Reproduction der nach den Negativen hergestellten Positivs auf Tafel IV ist zu beachten, dass eine helle Stelle im Empfindlichkeitsspectrum einem Maximum der Empfindlichkeit entspricht.

#### Beobachtungen.

Bromsilber-Emulsion. Die Bestimmung der spectralen Absorption war in Folge mehrerer Ursachen mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft. Diese waren wesentlich dreierlei Art. 1) Das Maximum der Empfindlichkeit von AgBr erstreckt sich über einen ziemlich grossen Spectralbezirk und ist nicht sehr ausgeprägt. 2) Die Absorption ist in dem ganzen Bereich, in dem die Platte lichtempfindlich ist, sehr bedeutend. 3) Mangelt eine passend sensibilisierbare Platte, um auf ihr die spectrale Absorption der Bromsilberemulsion zu photographiren.

Nr. 1) und 2) lassen sich nicht umgehen. Um einigermaassen von Nr. 3) herrührende Irrthümer zu eliminiren, habe ich eine Reihe der Absorptionsspectra von AgBr aufgenommen (die Zeichnungen sind rechts oben auf Tafel III) und zwar auf Platten von verschiedener spectraler Empfindlichkeit, so z. B.  $\alpha$ ) auf der AgBr-Platte selbst,  $\beta$ ) auf einer AgBr, AgCl-Platte,  $\gamma$ ) auf einer AgJ, AgBr, AgCl-Platte unter folgenden äusseren Bedingungen:

1) Die optischen Theile des Spectroskopes aus Glas erhalten das Licht von einem weissglühenden Welsbach'schen Gasbrenner. Zeichnung Nr. 1. *A* Absorption, *E* Sensibilität.

2) Die optischen Theile des Spectroskops sind aus Glas, als Lichtquelle diente das durch einen Heliostaten reflectirte Sonnenlicht. Hier erhielt ich ähnliche Sensibilitäts- und Absorptionscurven wie in Nr. 1.

Bei 1) und 2) erscheinen die Sensibilitätsmaxima gegen das Roth gegen die Absorptionsmaxima verschoben.

3) Die optischen Theile des Spectroskops waren aus Quarz und erhielten das Licht von einer weissglühenden Zirkonplatte.

Bevor das Licht zur Bestimmung der Empfindlichkeit auf den Spalt fällt, geht es durch ein doppeltes Blättchen von Celluloid und Gelatine. Zur Bestimmung der Absorption stellte ich, um Glas gänzlich zu vermeiden, mir ein Blättchen von Gelatinesilberbromid in folgender Weise dar: Eine Glasplatte wurde zuerst mit einer passenden Auflösung von Pyroxylin übergossen, dann getrocknet und hernach mit Bromsilberemulsion überzogen. Dann wurde sie wieder getrocknet (in der Dunkelkammer) und alsdann das ganze Häutchen vom Glase abgenommen. Bei der Untersuchung einer Reihe von Negativen auf verschiedenen Platten und bei verschiedenen Expositionsdauern erhielt ich Resultate, die denen unter den Bedingungen 1 und 2 gewonnenen ähnlich sind. Obschon es schwierig ist, genau anzugeben, wo das Absorptionsmaximum wirklich liegt, so glaube ich doch mit Sicherheit schliessen zu können, dass die Absorption im Ganzen und auch die Absorptionscurven etwas gegen den brechbarerern Theil des Spectrums gegen das Empfindlichkeitsmaximum verschoben ist.

Anilinfarben: Sie zeigen sehr geringes Bestreben, sich mit Silbersalzen zu verbinden und verringern die Empfindlichkeit beträchtlich. In vielen Fällen war es infolge ihrer geringen Löslichkeit in Wasser oder in Wasser und Alkohol unmöglich, sie in genügender Menge zu verwenden, um Resultate zu erhalten.

Alkaliblau.<sup>1)</sup> 6 B.) Dieser Farbstoff löste sich leicht in Wasser oder in einem Gemisch von Wasser und Alkohol und gab

1) Ich erhielt diesen Farbstoff von Dr. T. Schuchardt.



einen theilweisen Niederschlag mit Silbernitrat. Ein mit einer kleinen Menge dieses Farbstoffes gefärbtes Gelatinehäutchen gibt ein Absorptionsmaximum bei *D*; bei grösseren Farbstoffzusatz beginnt die Absorption bei *E* und wächst fortwährend nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums hin. Setzt man den Farbstoff zu einer feinkörnigen Bromsilberemulsion, so wird dadurch die allgemeine Sensibilität vermindert. Ich fand, dass das beste Verhältniss des Farbstoffes zum Silberbromid ungefähr 2% war; um die allgemeine Sensibilität zu fördern, setzte ich 0,05 g  $\text{AgNO}_3$  zu je 2 g des vorhandenen  $\text{AgBr}$ . Dieser Farbstoff sensibilisirt von *A* bis *C* mit einem Maximum bei *B*. Von *C* bis *D* nimmt die Sensibilität wieder ab, worauf sie wieder anwächst und ihr Maximum im Blau und jenseits desselben erreicht.

Die Absorption dieser Emulsion beginnt zwischen *B* und *C*, erreicht ein Maximum bei *D*, behält dieses bis *F*, wo sie plötzlich bis *G* zu einem breiten Minimum abnimmt, nach welchem sie wieder zunimmt.

Anilinblau ist löslich in Alkohol oder in einem Gemisch von Alkohol und Wasser und giebt keinen Niederschlag mit Silbernitrat. Die Absorption eines mit diesem Stoff gefärbten Gelatinehäutchens ist am intensivsten zwischen *C* und *E* und erreicht ungefähr bei *D* ein Maximum. Die besten Resultate mit mit diesem Farbstoff sensibilisirten Platten wurden dadurch erhalten, dass man auf je 2 g des verwendeten  $\text{AgBr}$ , 0,03 g Anilinblau verwandte und 0,05 g  $\text{AgNO}_3$ , um die Emulsion empfindlicher zu machen. Die Sensibilität beginnt bei *C* und erreicht ein Maximum bei *D*, nach welchem sie allmählich bis *F* abnimmt, wo die Sensibilität von neuem anwächst und bald ihr höchstes Maximum erreicht. Es ist bemerkenswerth, dass bei diesem Farbstoff das Sensibilitätsmaximum nahe mit seinem Absorptionsmaximum bei der gefärbten Gelatine zusammenfällt. Diese Erscheinung ist eine Ausnahme gegenüber der sonst festgestellten Thatsache, dass die sensibilisirende Wirkung eines Farbstoffes beträchtlich gegenüber dem Absorptionsmaximum nach dem rothen Ende verschoben ist.

Es ist mir kein anderer Farbstoff unter die Hände gekommen, der eine so geringe Verschiebung des Sensibilisirungsmaximums gegen sein eigenes Absorptionsmaximum in Gelatine

gezeigt hätte. Sie scheinen fast identisch zu sein. Weitere Versuche sollen hierüber noch angestellt werden. Die Absorption der gefärbten Emulsion beginnt ungefähr bei *B*, steigt sehr langsam an und erreicht ungefähr bei *F* ein Maximum, nimmt dann wieder ab bis *G*, von wo an sie wieder wächst, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist.

Safranin.  $C_{21}H_{22}N_4HCl$ . Dieser Farbstoff ist leicht in Wasser löslich, ohne eine Fluorescenz zu zeigen; er löst sich auch in Alkohol mit gelber Fluorescenz, ist aber unlöslich in Aether. Er färbt sehr stark, und drückt die allgemeine Empfindlichkeit beträchtlich herunter, selbst wenn er in kleinen Quantitäten angewendet wird.  $AgNO_3$  gibt einen theilweisen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist. Ein mit Safranin gefärbtes Gelatinehäutchen zeigt ein Absorptionsspectrum mit zwei Bändern; die Absorption beginnt bei  $D \frac{1}{4} E$ , erreicht ein Maximum gerade vor *E*, von da fällt sie rasch zu einem kleinen Minimum bei  $E \frac{1}{4} F$  ab; von hier aus steigt sie zu einem zweiten Maximum etwas vor *F*, worauf sie rasch auf Null bei  $F \frac{1}{4} G$  herabsinkt. Zur Erhöhung der Sensibilität war es am besten zu je 2 g  $AgBr$ , die in einer Emulsion enthalten waren, 0,025 g des Farbstoffes zuzusetzen und ausserdem 0,050 g  $AgNO_3$  und 0,05 cc Ammoniak vom spec. Gew. 0,937. Diese Emulsion gab bei *D* ein etwas nach dem brechbaren Ende gelegenes Sensibilitätsmaximum, sie zeigte indessen eine Sensibilisirung durch das Grün, worauf die gewöhnliche  $AgBr$  Empfindlichkeit beginnt. Eder sagt: „Safranin ist ein guter Sensibilisator für grün, seine Wirkung erstreckt sich bei genügend langer Belichtung bis etwas über *D*. Die Wirkung im Grün stieg bei meinen Versuchen zu keinem starken Maximum an, sondern verläuft bis *E*, wonach die Curve der Wirkung gegen Blau rasch aufsteigt“. „Photographie mit Bromsilbergelatine“, p. 166.

Aus Eder's Versuchen ergibt sich sicherlich eine Curve, die von der nach den meinigen gezeichneten verschieden ist; warum weiss ich nicht.

Eine bemerkenswerthe Eigenschaft sensibilisirter Safraninplatten, welche sich bei allen meinen Resultaten zeigte, die auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt und entwickelt wurden, ist die, dass an der Stelle, wo die spectrale Sensibilität endet, an der weniger brechbaren Seite zwischen

*C* und *D* gegen das Ende des entwickelten Spectrums jenseits *A*, sich deutlich nicht bloss ein gänzlicher Mangel an Sensibilität zeigt, sondern auch eine bedeutende bleichende Wirkung. Platten, die dem Spectrum ausgesetzt waren, widerstanden absolut in dieser Gegend dem Entwickler, sie blieben hell und klar. Für diese Erscheinung finde ich zunächst keine Erklärung.

Obleich der Farbstoff für ein Band allein sensibilisirt, zeigt die gefärbte Emulsion, sowohl photographisch wie mit blossem Auge, zwei Absorptionsbanden, die dem des Farbstoffs sehr ähnlich sind.

Anilinroth. Zu Versuchen mit diesem Farbstoff verwendete ich Rosanilinchlorhydrat.<sup>1)</sup> Ich fand diesen Farbstoff sehr leicht löslich in Wasser, das etwas Alkohol enthielt. Zusatz von  $\text{AgNO}_3$  verursacht leichtes Opalisiren und lässt die Farbe beträchtlich tiefer erscheinen. In einem mit Anilinroth gefärbten Gelatinehäutchen beginnt die Absorption bei *D*, steigt rasch zu einem Maximum an bei  $D \frac{1}{2} E$ ; von da nimmt sie zuerst langsamer bis ungefähr gegen *F* ab. Als günstigstes Verhältniss des Farbstoffzusatzes zu dem vorhandenen  $\text{AgBr}$  fand ich 1 Proc. Ich setzte auch etwas Ammoniak zu, doch, wie ich glaube, so wenig, dass die spectrale Sensibilisirungswirkung nicht beeinträchtigt wurde. Diese Emulsion gab ein Empfindlichkeitsband, das bei *B* begann, vor *C* ein Maximum erreichte und bei  $D \frac{1}{2} E$  verschwand. Bei  $D \frac{1}{2} E$  zeigt sich erneut geringe Sensibilität, bis in die Gegend der blauen und violetten Sensibilität. Die Absorption dieser Emulsion beginnt ungefähr bei *D*, und erreicht rasch ein Maximum bei  $D \frac{1}{2} E$ ; von da fällt sie schwach bis  $D \frac{1}{2} E$ , von wo sie bis  $F \frac{1}{2} G$  sich gleich bleibt; daselbst nimmt sie wieder etwas ab. Das Sensibilitätsmaximum der mit Anilinroth gefärbten Platte ist stark nach dem Roth gegen das Absorptionsmaximum verschoben.

Chrysanilin  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{HNO}_3$  löst sich recht gut in einem Gemisch von Alkohol und Wasser. Das mit ihm gefärbte Gelatinehäutchen zeigt eine Absorption, die bei  $E \frac{1}{2} F$  beginnt und ein Maximum auf der brechbareren Seite von *F* erreicht,

1) Bezogen von Dr. Bender und Hobein in München.

von wo an es eine allgemeine Absorption bis gegen das Ende des Spectrums zeigt. Um die mit dem Farbstoff versetzte Emulsion möglichst empfindlich zu machen, benutzt man auf je 2 g AgBr ca. 0,07 g Chrysanilin; dazu wurde eine kleine Menge Ammoniak gesetzt. Diese Emulsion gab zwei Sensibilitätsbänder, ein schwaches bei  $C \frac{1}{2} D$ , ein starkes bei  $F$ , zwischen beiden liegt ein Minimum bei  $D$ . Die Absorption dieser Emulsion beginnt bei  $D$  und erreicht bei  $F \frac{1}{2} G$  ein Maximum, nach welchem sie allmählich schwächer wird bis  $G$ , von wo an sie wieder etwas zunimmt.

Aldehydgrün. Mit diesem Farbstoff erzielte ich nicht besonders gute Resultate. Er ist fast unlöslich in Wasser und nicht sehr löslich in Alkohol. Ich verwendete ungefähr 0,005 g desselben auf je 2 g AgBr unter Zusatz von etwas Ammoniak. Die Absorption eines mit diesem Stoff gefärbten Gelatinehäutchens beginnt bei  $B$ , erreicht ein Maximum bei  $C \frac{1}{2} D$ , von wo aus sie wieder abnimmt bis  $E \frac{1}{2} F$  mit einem sehr schwachen Maximum bei  $D$ . Die gefärbte Emulsion zeigt ein einfaches Sensibilitätsband, das bei  $C \frac{1}{2} D$  beginnt und bei  $C \frac{3}{4} D$  ein Maximum erreicht; von da nimmt die Sensibilität rasch ab und zeigt bei  $E$  bis  $F$  gleiche Sensibilität, wo dann die gewöhnliche Sensibilität von AgBr für das Blau und Violett beginnt. Die Absorption dieser Emulsion bestimmte ich mit blossem Auge — es war dies der einzige Fall, in welchem dies allein geschah, sonst habe ich stets dieselbe photographisch verfolgt. Im Roth zeigt sich allgemeine Absorption und ein Maximum bei  $D$ , ferner eine allgemeine Absorption bis über  $F \frac{1}{2} G$  hinaus, wo sie beträchtlich zu steigen begann.

Malachitgrün<sup>1)</sup>, leicht löslich in Wasser. In Gelatine zeigt dieser Farbstoff ungefähr an derselben Stelle ein Absorptionsmaximum, wie Aldehydgrün. Das Band beginnt bei  $C$  und steigt rasch zu einem Maximum an, von wo es bis  $D$  abnimmt. Die Absorption im Blauen und darüber hinaus verhält sich ähnlich. Um Emulsionen zu erhalten, die nach Zusatz des Farbstoffes noch empfindlich sind, setzte ich denselben sowohl vor wie nach Herstellung der Emulsion hinzu und zwar mit gleichem Erfolge. Als bestes Verhältniss fand ich ungefähr 0,03 g des Farbstoffes

1) Bezogen von Dr. Kahlbaum.

auf je 2 g AgBr. In einem einzigen Falle setzte ich noch etwas Ammoniak zu, um die Sensibilität zu erhöhen (ein grösserer Zusatz bleicht die Farbe); in anderen Fällen verwendete ich Ammoniak und  $\text{AgNO}_3$  zu demselben Zwecke mit gleichem Erfolge. Die Emulsionen gaben eine Sensibilitätscurve, die nahe mit der von Eder gezeichneten übereinstimmt, nämlich ein Maximum bei  $C$ , dann eine Lücke bis  $E$ , von wo die Sensibilität allmählich zunimmt und ein Maximum bei  $G$  erreicht. Die Absorption dieser Emulsion beginnt bei  $B \frac{1}{2} C$ , wächst zu einem Maximum bei  $C \frac{1}{2} D$  und nimmt allmählich gegen  $D$  hin ab; von hier aus bleibt sie schwach, steigt schwach an bis  $F$ , von wo aus sie zu einem zweiten Minimum bei  $G$  herabsinkt und hernach wie gewöhnlich steigt.

Jodgrün. Dieser Farbstoff ist leicht löslich in Wasser und gibt keinen Niederschlag mit  $\text{AgNO}_3$ . In Gelatine zeigte der Farbstoff zwei Absorptionsbänder — die Absorption beginnt bei  $B \frac{1}{2} C$ , erreicht bei  $C$  ein Maximum, sinkt von hier aus zu einem Minimum bei  $C \frac{1}{2} D$  herab, steigt hierauf wieder zu einem zweiten Maximum bei  $D$  an und nimmt bei  $E$  aber wieder ab. Dieser Farbstoff zeigt in Gelatine eine merkwürdige, zunächst nicht zu erklärende Erscheinung. Es kann nämlich auf derselben Platte, die mit dem gefärbten Häutchen überzogen ist, jedes von den zwei Bändern die grössere Absorption zeigen. Bevor ich diese Thatsache mit Sicherheit feststellte, glaubte ich, bei einer Reihe von Messungen Fehler begangen zu haben, denn beim Vergleichen meines Negatives mit dem gefärbten und direct spectroscopisch untersuchten Häutchen konnte ich in dem letzteren überhaupt nur ein deutliches Band finden, während das negative Bild zwei zeigte. Als ich einen anderen Teil desselben Häutchens untersuchte, sah ich das fehlende Band und fand, dass es das erstere sogar an Intensität übertraf. Die Erscheinung könnte auf einer verschiedenen Beschaffenheit des Jodgrüns an verschiedenen Stellen der Platte beruhen.

Mit Jodgrün war es ausnehmend schwierig, einigermaassen gute Resultate zu erhalten. Der Farbstoff ist ein äusserst empfindlicher Körper hinsichtlich seiner Behandlungsweise, er setzt die Empfindlichkeit sehr herab; manchmal erhielt ich Sensibilitätsbänder, manchmal auch nicht. Ein gutes Resul-

tat erhielt ich, wenn ich zu je 2 g des vorhandenen AgBr vor Herstellung der Emulsion 0,08 g des Farbstoffes hinzufügte. Bei anderen Versuchen setzte ich 15 Proc. des Farbstoffes dem vorhandenen AgBr zu, indessen ohne Erfolg. Bessere Resultate erhielt ich dann, wenn ich den Farbstoff in dem Moment zusetzte, ehe die Platten mit  $\text{AgNO}_3$  mit oder ohne Ammoniak übergossen wurden. Das Maximum der Sensibilisierungswirkung scheint so ziemlich in allen Fällen das nämliche zu sein. Die allgemeine Sensibilität variirt aber innerhalb äusserst weiter Grenzen. Bei einer Emulsion wäre es nothwendig gewesen, dieselbe ungefähr eine Woche zu exponiren, um ein Resultat zu erzielen, bei anderen waren eine oder zwei Stunden völlig genügend. Obgleich der Farbstoff in Gelatine oft zwei Absorptionsmaxima zeigt, zeigt die gefärbte Emulsion in allen Fällen, die ich untersucht habe, nur eines. Die Empfindlichkeit beginnt bei  $C \frac{1}{2} D$ , erreicht ein Maximum bei  $C \frac{1}{2} D$ , nimmt bis  $D$  wieder ab und behält denselben Werth bis  $F \frac{1}{2} G$ , wo sie wieder grösser wird und ein zweites Maximum bei  $F \frac{1}{2} G$  erreicht. Die Bestimmung der Absorption ergab keine befriedigende Resultate. Aenderungen in der Intensität der zwei Absorptionsbänder kamen ebenso vor, wie bei dem gefärbten Gelatinehäutchen ohne Bromsilber. Jedoch dürfte die Absorption für durch Jodgrün sensibilisirte Emulsionen im allgemeinen so verlaufen, wie sie die Figur darstellt. Die Absorptionsbänder variiren zwar in ihrer Intensität je nach der Menge des vorhandenen Farbstoffes, aber die Lage derselben bleibt in allen Fällen die gleiche. Die Absorptionsbänder der Emulsion liegen an derselben Stelle, wie die Absorptionsbänder des gefärbten Gelatineblättchens. Bei dem ersteren findet aber eine bedeutende allgemeine Absorption von  $E$  bis  $F$  statt, welche bis zu einem Minimum bei  $F \frac{1}{2} G$  abnimmt, bevor sie sich zum grössten Absorptionsmaximum bei  $h$  erhebt.

Coupiierblau<sup>1)</sup> (Sulfosäure des nach dem Nitrobenzolverfahren gewonnenen Violanilins) sensibilisirt für alle weniger brechbaren Strahlen von  $E$  bis ins Rothe hinein. Dieser Farbstoff löst sich sehr leicht in Wasser. Ein mit ihm gefärbtes

1) Bezogen von Dr. Schuchardt.



Gelatineblättchen zeigte, dass die Absorption ungefähr bei  $a$  beginnt, bei  $C$  fängt sie an sehr rasch zu wachsen und zeigt bei  $D$  ein Maximum, nimmt bis  $D\frac{1}{2}E$  ab, um allmählich bei  $G$  zu verschwinden. Zur Herstellung der gefärbten Bromsilbergelatineplatten fand ich, dass ungefähr 0,010 g des Farbstoffes auf je 2 g des vorhandenen AgBr das günstigste Resultat lieferten; grösserer Zusatz verzögerte die Wirkung der Platte beträchtlich und färbte sie auch zu dunkel.

Eder gibt an, dass dieser Farbstoff nur zwei Sensibilitätsbänder zeigt. Bei genauerer Untersuchung fand ich, dass ausser dem gewöhnlichen Maximum im Blauen fünf andere Bänder in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums liegen. Das erste beginnt auf der weniger brechbaren Seite von  $A$ , erreicht sein Maximum zwischen  $A$  und  $a$ ; das zweite Maximum erscheint bei  $C$ , das dritte bei  $C\frac{1}{2}D$ , das vierte bei  $D\frac{1}{2}E$  und das fünfte gerade vor  $E$ ; je zwei Maxima werden durch ein Minimum getrennt. Das dritte oder mittlere dieser Maxima ist das intensivste. Die Absorptionsmaxima der gefärbten AgBr-Emulsion in der Photographie erscheinen zu undeutlich, als dass sie mit Sicherheit gezeichnet werden könnten. Die Absorption beginnt bei  $a$ , von wo aus sie ziemlich regelmässig ungefähr bis  $D$  verläuft. Hier zeigt sie ein schwaches, nicht sehr deutliches Maximum, das wahrscheinlich dem Maximum des Empfindlichkeitsbandes bei  $C\frac{1}{2}D$  entsprach; von  $D$  ist die Absorption wieder nahe constant, bis gerade vor  $E$ , woselbst sie wieder wächst und ungefähr bei  $E$  ein Maximum erreicht, das bis  $F\frac{1}{2}G$  reicht, dann fällt sie wieder; bei  $G$  erreicht sie ein Minimum und nimmt unmittelbar hernach noch einmal zu.

Anilin Safrosin. Ich verdanke eine reine Probe dieses Farbstoffes der Güte des Herrn. Prof. O. F. Fischer. Es ist leicht löslich in Wasser;  $AgNO_3$  bewirkt einen schweren Niederschlag, der in Wasser, das kein  $AgNO_3$  enthält, löslich ist. In einem mit diesem Farbstoff gefärbten Gelatinehäutchen ergibt sich das Absorptionsspectrum sehr nahe mit jenem von Eosin übereinstimmend. Die Absorption beginnt bei  $D\frac{1}{2}E$  und erreicht ein Maximum bei  $D\frac{1}{2}E$ ; von da sinkt sie zu einem Minimum ungefähr bei  $E$  herab und erhebt sich wieder zu einem zweiten kleineren Maximum, alsdann verschwindet sie



gegen  $F$  zu. Auf den Negativen ist auch ein schmales Absorptionsband bei  $C$  zu sehen, doch bin ich über seine Existenz nicht absolut sicher.

Anilin Safrosin verzögert die Lichtempfindlichkeit einer AgBr-Emulsion in hohem Grade, wie das Safranin. Um die beste Sensibilisierungswirkung mit dem Farbstoff zu erzielen, setzte ich  $\frac{1}{4}$  bis  $2\frac{1}{2}$  Proc. desselben zu dem angewandten AgBr. — Die erstere Menge gab bessere Resultate. Sensibilitätsbänder sind drei vorhanden, das erste zwischen  $A$  und  $a$ , das zweite zwischen  $B$  und  $C$ , das dritte Hauptband erstreckt sich von  $C\frac{1}{2}D$  aus und erreicht ein Maximum gerade vor  $D$ , bei  $D\frac{1}{4}E$  verschwindet es. Ueber  $F$  hinaus beginnt die gewöhnliche Sensibilität für das Blau und Violett.

Dieser Farbstoff zeigt ebenso wie das Safranin die merkwürdige Erscheinung, dass er während der Entwicklung gebleicht wird an der weniger brechbaren Seite des Spectrums.

Das Absorptionsspectrum dieser Emulsion scheint zunächst aus einem Band bei  $C-C\frac{1}{4}D$  zu bestehen (über dessen Existenz ich indess nicht ganz sicher bin); ein zweites Absorptionsband beginnt bei  $D\frac{3}{4}E$  und erreicht ein Maximum bei  $D\frac{1}{4}E$ . — Von  $E$  aus nimmt die Absorption ab und endet bei  $F\frac{1}{2}G$ . Bei  $G$  beginnt die der Absorption von AgBr entsprechende Absorption, die bald ein Maximum erreicht.

Fuchsin,  $C_{20}H_{10}N_3HCl$ , ist leicht löslich in Wasser oder in einem Gemisch von Wasser und Alcohol.  $AgNO_3$  gibt keinen Niederschlag. Die Absorption in einem mit Fuchsin gefärbten Gelatinehäutchen ist jener von Anilinroth sehr ähnlich. Das Maximum liegt bei  $D\frac{1}{4}E$ , es fällt jedoch nicht so steil auf der brechbareren Seite ab. Zu einer Emulsion, die mit diesem Farbstoff sensibilisirt werden sollte, setzte ich 0,05–0,10 g des Farbstoffes zu je 2 g des vorhandenen AgBr; zu dieser Menge fügte ich auch 0,050  $AgNO_3$ , aber kein Ammoniak. Die Emulsion gab ein ziemlich breites, aber intensives Sensibilitätsband bei  $C\frac{1}{2}D$ , welches vor  $D$  beinahe verschwand und schwach bis zum Beginn der blavioletten Sensibilität des gewöhnlichen AgBr blieb. Das Absorptionsmaximum erscheint gegen das Sensibilitätsmaximum bedeutend verschoben; es steigt steil zu einem Maximum bei  $D\frac{1}{4}E$  an; bei  $D\frac{3}{4}E$  verschwindet die Ab-

sorption fast gänzlich, bis nach *G* hin, woselbst sie wieder wächst, entsprechend der normalen Absorption des AgBr.

Die Anilinfarben, welche ich verwendete, zeigten durchaus wenig oder gar kein Bestreben, sich mit Silber zu verbinden; in mehreren Fällen drückten sie die Gesammtempfindlichkeit des AgBr herab und stets war es schwierig, wirklich gute Resultate für die Sensibilisirung und Absorption zu erzielen.

Magdalaroth (rothes Naphthol, Chlorhydrat des Rosanaphtylamin,  $C_{30}H_{21}N_3HCl$ ) ist unlöslich in Wasser, aber löslich in einem Gemisch von Alcohol und Wasser. Ein mit diesem Stoff gefärbtes Gelatinehäutchen zeigt bei  $D\frac{3}{4}E$  ein starkes Absorptionsmaximum; vor *E* nimmt die Absorption beträchtlich ab und verschwindet ganz bei *F*. Magdalarot, das einer AgBr-Emulsion zugesetzt wird, sensibilisirt sehr stark für das Gelb, ohne zugleich die Gesammtempfindlichkeit so stark zu reduciren, wie das bei Anwendung der meisten Anilinfarben eintritt.

Auf je 2 g des vorhandenen AgBr in der Emulsion sind ungefähr 0,05 des Farbstoffes zuzusetzen, um eine gute Sensibilisirungs- und Absorptionswirkung zu erhalten. Ich setzte auch ein wenig Ammoniak zu, um die Sensibilität zu erhöhen. Die Sensibilisirungswirkung beginnt bei  $C\frac{1}{4}D$ , wächst zu einem breiten Maximum auf beiden Seiten von *D* an (aber hauptsächlich auf der brechbareren), wird dann bedeutend kleiner bei  $D\frac{1}{4}E$  und verschwindet ungefähr bei *F* ganz; die Emulsion zeigt geringe Sensibilität im Blauviolett, sogar bei sehr langer Exposition. Die Absorption dieser Emulsion beginnt bei  $D\frac{1}{4}E$ , steigt steil zu einem Maximum an bei  $D\frac{3}{4}E$  und nimmt dann ab zu einem Minimum kurz vor *E*; dann wächst sie wieder auf der brechbareren Seite von *E* und weit darüber hinaus, welche mit der dem AgBr entsprechenden Absorption übereinstimmt.

Cyanin,  $C_{20}H_{16}N_2J$ .<sup>1)</sup> Der Farbstoff löst sich leicht in einem Gemisch von Wasser und Alcohol. In Gelatine beginnt die Absorption bei  $C\frac{1}{4}D$ , erreicht rasch ein Maximum, welches bis über *D* hinausgeht, bei  $D\frac{1}{4}E$  sinkt sie zu einem Minimum; von da an steigt die Absorption zu einem zweiten Maximum an bei  $D\frac{3}{4}E$ , das aber nicht so intensiv

1) Bezogen von Dr. S. Hobein und Bender.

ist, wie das erste, und darauf nimmt sie allmählich ab bis Null, ungefähr bei  $E\frac{1}{2}F$ . Hinsichtlich der Sensibilisierungswirkung erhielt ich mehrere nicht ganz übereinstimmende Resultate.

Eine erste Emulsion (N 20) erhielt ich durch Hinzufügung von Cyanin zu einer fertigen Brom-Jodsilber-Emulsion mit Ammoniak, und zwar im Verhältniss von 1 mg Cyanin zu einem Gramm des gemischten Silbersalzes. Die Verschiebung der Sensibilisierungswirkung gegenüber der Absorptionswirkung des Farbstoffes selbst ist in diesem Falle nicht gross. Die Sensibilität beginnt bei  $C$ , erreicht bei  $C\frac{1}{2}D$  ein Maximum und bei  $D$  ein Minimum, steigt dann zu einem zweiten grösseren Maximum bei  $D\frac{1}{2}E$  an und sinkt allmählich auf Null herab etwas jenseits  $E$ , worauf starke Sensibilität für das Blauviolett beginnt.

Dieses Resultat steht beim Vergleich meiner Resultate mit denen Eder's diesen am nächsten; aber wahrscheinlich habe ich schon mehr Farbstoff, als er bei seinen Versuchen zugesetzt. Ich photographirte die Absorption dieser mit Cyanin gefärbten Bromjodemulsion nicht, weil sie, da das Korn zu gross war, für Licht zu undurchsichtig war.

Unter vielen anderen Versuchen, die meistens wegen des auftretenden Schleiers beim Entwickeln misslangen, erhielt ich mit Gelatine-Bromchlor-Silber Resultate, die ganz unerwartet waren (siehe Nr. 81). Die Sensibilitätsbänder werden beträchtlich getrennt.

Das weniger brechbare Band bleibt an derselben Stelle, dann folgt ein breites Minimum, das sich bis  $D\frac{1}{2}E$  ausdehnt, woselbst es steil zu einem Hauptmaximum bei  $D\frac{1}{2}E$  ansteigt; dann nimmt die Absorption wieder rasch ab und verschwindet gänzlich etwas jenseits von  $E$ . Das brechbarere Maximum, welches bei Brom-Jodsilber das kleinere war, und jetzt das Hauptmaximum geworden ist, zeigt gegenüber der Lage der Absorptionsstreifen und der Emulsion das normale Verhalten, d. h. es ist nach dem Roth verschoben. Gegenüber der Lage der Absorptionsstreifen des Farbstoffes in Gelatine allein, ist es aber nach dem Blau verschoben, es ist dies der einzige Fall, in dem ich eine solche Verschiebung constatiren konnte. Die Absorption dieser farbenempfindlichen Emulsion beginnt

bei  $C\frac{1}{2}D$  und steigt rasch zu einem Maximum bei  $C\frac{1}{2}D$  an, welches durch  $D$  hindurch constant bleibt; nimmt dann ab zu einem nicht sehr tiefen Minimum bei  $D\frac{1}{2}E$  und erhebt sich dann zu einem zweiten Maximum bei  $D\frac{1}{2}E$ , hierauf fällt die Absorption und wird jenseits  $E$  unbestimmt.

Die meisten meiner Versuche wurden mit AgBr angestellt; bei dem einen (Zeichnung Nr. 144) wurden 0,04 g Cyanin zu je 2 g des vorhandenen AgBr gesetzt, ausserdem wurden noch 0,045  $\text{AgNO}_3$  und 0,25 Ammoniak (0,937) verwendet. Dieser Versuch gab ein Resultat, das von den anderen wieder ganz verschieden war.

Die Sensibilisirungswirkung erstreckt sich wahrscheinlich wegen der Anwendung einer grösseren Farbstoffmenge weiter nach beiden Seiten, aber besonders gegen das Rote hin. Das weniger brechbare Band beginnt bei  $B$  und erreicht etwas jenseits  $C$  ein breites Maximum; hierauf nimmt die Sensibilität zu einem breiten Minimum ungefähr bei  $C\frac{1}{2}D$  ab und wächst wieder zu einem zweiten breiten Maximum ungefähr bei  $D\frac{1}{2}E$  an, worauf sie rasch gegen  $E$  hin abnimmt. Die Absorption dieser Emulsion ist jener der Bromjodemulsion sehr ähnlich, obwohl hier ein bedeutender Unterschied in der gesammten Sensibilität vorhanden ist. Das dem weniger brechbaren Band entsprechende Absorptionsband ist gegen den brechbareren Theil des Spectrums hin beträchtlich verschoben; bei dem brechbareren Band ist die Verschiebung, wenn überhaupt eine solche vorhanden ist, ganz gering.

Es erfordert grosse Sorgfalt, um beim Sensibilisiren mit grossen Quantitäten von Cyanin das Auftreten von Schleiern zu verhüten. Viele interessante Punkte, so z. B. die Gründe für die Verschiebung der Lagen des Sensibilitätsmaximums und der Umkehrung des Maximums erfordern weitere Untersuchungen.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass bei Nr. 20, Cyanin und Ammoniak zu einer gewöhnlichen Bromjodemulsion vor dem Giessen gesetzt wurden. Nr. 81 war eine Brom-Chlorsilber-Emulsion, zu welcher Cyanin allein zugesetzt wurde; Nr. 144 war eine Bromsilberemulsion, zu welcher Cyanin mit  $\text{AgNO}_3$  und Ammoniak gesetzt wurden.

Wir wenden uns nun zu den Farbstoffen aus der Eosinreihe.

Fluoresceïn,  $C_{20}H_{12}O_6$ , löst sich in einem Gemisch von Alkohol und Wasser und bildet nur schwer einen Niederschlag mit  $AgNO_3$ . In Gelatine zeigt die Farbe eine bedeutende Absorption durch das ganze sichtbare Spectrum hindurch. Sie scheint bei  $a$  zu beginnen und bleibt klein bis  $D \frac{1}{2} E$ . Bei  $E$  beginnt sie zu steigen und erreicht das grösste Maximum beiderseits von  $F$ , dann nimmt sie wieder gegen das brechbare Ende des Spectrums hin langsam ab, ohne Maxima und Minima zu zeigen. Um eine AgBr Emulsion mit Fluoresceïn zu sensibilisiren, verwendete ich Mengen von in Alkohol und Wasser aufgelöstem Fluoresceïn, die von 0,03 bis 0,200 g auf je 2 g des anwesenden AgBr variierten. Ammoniak wurde in allen Fällen zugesetzt. Die Sensibilisierungswirkung entspricht bei dem geringsten Farbstoffzusatz zunächst einem schwachen Band gerade vor  $D$ , verschwindet dann beinahe ganz, steigt hernach wieder rasch zum grössten Maximum der Sensibilisierungswirkung bei  $D \frac{1}{2} E$ ; von  $E$  nimmt sie allmählich ab bis  $F$  und wird bei  $F \frac{1}{2} G$  Null. Ueber  $G$  hinaus zeigt sich nur geringe Empfindlichkeit in dem brechbareren Teile des Spectrums. Die Absorption dieser Emulsion beginnt bei  $D$ , sie bleibt andauernd klein bis etwas nach  $E$ , wo sie ziemlich rasch zu steigen beginnt und ein Maximum bei  $F$  erreicht; dann sinkt sie wieder zu einem Minimum ungefähr bei  $G$  herab, woselbst sie wieder zu steigen beginnt.

Wird mehr Farbstoff einer Emulsion zugesetzt, so ändert sich natürlich das Aussehen des Absorptionsspectrums etwas. Bei Zusatz von 10 Proc. des Farbstoffs zu AgBr bleibt das schwache Band im Gelb so ziemlich dasselbe, aber das starke Band im Grün bei  $D \frac{1}{2} E$  wird auf beiden Seiten steiler und jenseits von  $E \frac{1}{2} F$  herrscht nur geringe Sensibilität in dem brechbareren Teile des Spectrums. Die Absorption dieser Emulsion ist im wesentlichen dieselbe in Bezug auf die Lage des grossen Absorptionsmaximums wie diejenige einer Emulsion, welche weniger Farbstoff enthält; hier erscheint indessen ein beträchtliches Anwachsen der Absorption gerade vor  $F$ , dann wird sie etwas geringer, wächst aber hernach wieder, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist. Die Verschiebung des Maximums der Sensibilisierungswirkung gegenüber ihrer eigenen Absorption ist bei diesem Farbstoff sehr bedeutend.

Meine Farbensensibilisierungscurven lassen sich nicht mit den von Eder angegebenen vergleichen, weil ich mehr Farbe als er bei seinen Versuchen verwendete.

Uranin, Fluoresceinnatrium,  $C_{20}H_{10}O_6Na_2$ , ist in Wasser leicht löslich und gibt mit  $AgNO_3$  einen orangefarbenen, leicht löslichen Niederschlag. Wird ein Gelatinehäutchen nicht zu stark damit gefärbt, so beginnt die Absorption ungefähr bei  $E$ , steigt dann auf einmal rasch zu einem Maximum bei  $E \frac{1}{2} F$  an, beginnt dann zu fallen, wird bei  $F \frac{1}{2} G$  fast Null und ist bis ans Ende des brechbareren Theiles des Spectrums schwach. Wird ein Häutchen intensiver gefärbt, so beginnt die Absorption bei  $D \frac{1}{2} E$  und steigt rasch zu einem Maximum an, welches bis ans Ende des brechbareren Theiles des Spectrums andauert.

Zum Zwecke des Sensibilisirens benutzte ich Quantitäten von Uranin, die von 0,1 bis 0,3 g auf je 2 g des in der Emulsion enthaltenen  $AgBr$  variirten. Nr. 110 stellt die Sensibilitätscurve dar, bei welcher der erste Betrag verwendet wurde. Die Sensibilisierungswirkung gleicht der von Fluorescein. Die Sensibilität beginnt bei  $C \frac{1}{2} D$  und erreicht ein sehr kleines Maximum gerade vor  $D$ ; von da sinkt sie zu einem kleinen Minimum bei  $D \frac{1}{2} E$  herab, worauf sie plötzlich zu einem breiten Maximum bei  $D \frac{3}{4} E$  sich erhebt, das bis jenseits  $E$  reicht, von wo aus die Sensibilität rasch abnimmt bis  $F$ , wo sie fast ganz verschwindet; darüber hinaus zeigt sich eine nur schwache Sensibilität für das Blau und Violett. Die Absorption beginnt bei  $C \frac{1}{2} D$  und wächst erst langsam an bis  $D$ , von da rascher zu einem Maximum auf beiden Seiten von  $F$ , dann nimmt sie wieder zu einem breiten Minimum ungefähr bis  $G$  ab, hierauf steigt sie wie gewöhnlich.

Bei grösserem Zusatz von Uranin, z. B. von 0,3 g zu je 2 g des vorhandenen  $AgBr$  wird die spectrale Sensibilität etwas verändert, bei kurzer Exposition steigt die Sensibilität plötzlich bei  $D \frac{1}{2} E$  zu einem breiten intensiven Maximum an, nimmt aber dann wieder von  $E$  sehr rasch zu einem Minimum ab, dem ein zweites Maximum bei  $F$  folgt, welches rasch auf Null zwischen  $F$  und  $G$  herabsinkt. Darüber hinaus zeigt sich nur geringe Sensibilität. Bei einer längeren Exposition ist das Resultat ein ähnliches, die Sensibilität erstreckt sich jedoch



weiter nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums fast bis *C*. Das Absorptionsmaximum der stärker gefärbten Emulsion ist ausgesprochenener und gleicht eher dem des Farbstoffes in Gelatine.

Eosin oder Tetrabromfluoresceïn  $C_{20}H_6Br_4O_5K_2 + 6H_2O$ . Wird ein Gelatinehäutchen schwach mit diesem Stoff gefärbt, so beginnt die Absorption ungefähr bei  $D \frac{1}{2} E$  und erreicht hierauf ein Maximum bei  $D \frac{1}{3} E - E$ ; von *E* fällt sie rasch beinahe auf Null; ist aber nicht zu viel Farbstoff benutzt, so zeigt sich gerade vor *F* ein zweites schwaches Maximum. Zum Sensibiliren setzte ich 5 Proc. Farbstoff zu dem verwendeten AgBr nebst Ammoniak. Bei dieser sensibilisirten Emulsion fand ich, dass die spectrale Sensibilität bei  $C \frac{2}{3} D$  beginnt, rasch zu einem Maximum bei *D* anwächst, welches bis  $D \frac{1}{2} E$  reicht; dann sinkt sie wieder rasch beinahe auf Null und erhebt sich wieder zu einem kleinen breiten Maximum bei  $E \frac{1}{3} F$ , das bis  $E \frac{2}{3} F$  reicht, worauf die Sensibilität fast ganz wieder verschwindet. Im Blauen und Violetten und darüber hinaus ist die spectrale Sensibilität sehr schwach.

Das Absorptionsspectrum dieser Emulsion gleicht sehr stark dem des reinen Eosins ohne Bromsilber in Gelatine. Es besteht aus zwei Bändern; das erste und grösste beginnt bei  $D \frac{1}{2} E$  und erreicht bei  $D \frac{2}{3} E$  ein Maximum, das demjenigen des Eosins selbst sehr ähnlich ist. Weiter hinaus ist geringe Absorption im Violetten vorhanden, wie es in der Figur wiedergegeben ist.

Erythrosin<sup>1)</sup> (Tetraiodfluoresceïn  $C_{20}H_6O_5J_4K_2$ ) ist wohl von allen Eosinfarbstoffen derjenige, der am eingehendsten auf seine farbensenibilisirende Kraft untersucht wurde (orthochromatische Photographie).

In Gelatine ist seine Absorption durch ein intensives Band charakterisirt, das an derselben Stelle wie jenes von Tetrabromfluoresceïn liegt; auf der brechbareren Seite scheint jedoch das kleinere Band zu fehlen. Von *E* fällt die Absorption rasch ab bis  $E \frac{1}{3} F$ , dann verschwindet sie bis etwas über *F* hinaus. Auf der weniger brechbaren Seite des grossen Absorptionsbandes ist die Absorption schwächer als bei Eosin.

<sup>1)</sup> Bezogen von Dr. S. Hobein und Bender.



Das Silbersalz des Tetraiodfluorescein ist unlöslich in Wasser, das  $\text{AgNO}_3$  enthielt. Ich stellte diese Verbindung her, indem ich Silbernitrat zu einer Lösung von Eosin setzte, dann den Niederschlag auf ein Papierfilter brachte und ihn so lange auswusch, bis er frei von Silber war. Dann löste ich ihn in destillirtem Wasser und fügte ihn zu Gelatine, die sorgfältigst mit destillirtem Wasser ausgewaschen worden war. Die Silbererythrosin-Gelatine zeigte eine spectrale Absorption, die mit jener des Farbstoffes selbst übereinstimmte.

Um farbenempfindliche Emulsionen zu gewinnen, verwendete ich verschiedene Mengen des Farbstoffes von 5–25 Proc. von dem Gehalt des vorhandenen AgBr.

Nr. 40 stellt die Sensibilitätscurve einer Emulsion dar, die mit 5 Proc. Erythrosin des verwendeten AgBr sensibilisirt wurde. Die Sensibilität beginnt bei  $C \frac{1}{2} D$  und steigt auf einmal zu einem Maximum an; bei  $D$  fällt sie wieder zu einem schwachen Minimum, dann erhebt sie sich wieder zu einem zweiten Maximum bei  $D \frac{1}{2} E$ , fällt hierauf wieder bei  $D \frac{1}{2} E$  beinahe auf Null gerade vor  $E$ ; hernach erhebt sie sich wieder zu einem geringeren Maximum bei  $E \frac{1}{2} F$  und fällt wieder nach  $F$  ab. In dem brechbareren Teile des Spectrums zeigt diese Emulsion nur geringe Sensibilität. Die Absorption scheint auf beiden Seiten von  $D$  mit einem matten Band zu beginnen. Die Hauptabsorption beginnt bei  $D \frac{1}{2} E$  und erreicht rasch ein Maximum; bei  $E$  sinkt sie rasch. Etwas jenseits  $F$  erhebt sie sich wieder zu einem zweiten schwachen, aber breiten Maximum, dann kommt die Stelle der geringsten Absorption vor  $G$ , worauf sie wieder wächst.

Nr. 103 stellt die Sensibilitätscurve dar, die einer Emulsion entspricht, die man erhält, wenn man 25 Proc. Erythrosin und Ammoniak zu dem verwendeten AgBr hinzusetzte. Das Hauptband speciell scheint etwas mehr gegen das weniger brechbare Ende verschoben — es beginnt ungefähr bei  $C \frac{1}{2} D$ , wächst rasch zu einem Maximum an und fällt wieder plötzlich gerade vor  $D$  zu einem Minimum, dann erhebt es sich schwach zu einem zweiten Maximum bei  $D \frac{1}{2} E$  und sinkt auf Null herab bei  $D \frac{1}{2} E$ . Für die Strahlen jenseits des Blau-Violetten zeigt diese Emulsion keinerlei merkliche Sensibilität. Die Absorption scheint mit einem unsicheren matten Band auf beiden Seiten von  $D$

zu beginnen. Die Hauptabsorption beginnt bei  $D \frac{1}{2} E$  und steigt steil zu einem Maximum an; bei  $E$  fällt sie wieder plötzlich und hernach verläuft sie allmählich abnehmend bis kurz vor  $F$ .

Nr. 121 stellt die Sensibilitätscurve einer Emulsion dar, bei welcher Erythrosin (5 Proc.) und 0,06 g  $\text{AgNO}_3$  auf je 2 g des vorhandenen  $\text{AgBr}$  zugesetzt wurden und zwar ohne Ammoniak. Diese Curve ist jener von 40 sehr ähnlich; das Maximum, welches gerade vor  $F$  liegt, ist jedoch schwächer. In diesem Falle erscheint noch weniger Sensibilität im Blau und Violett vorhanden zu sein. Die Absorption dieser Emulsion hat auch Aehnlichkeit mit der Absorption von Nr. 40 (Nr. 58).

Nr. 123 war ein Theil derselben  $\text{AgBr}$  Emulsion, wie sie für Nr. 121 verwendet wurde. Hier wurde indessen kein freies  $\text{AgNO}_3$  zugesetzt, sondern statt dessen 0,05 cc Ammoniak zu je 2 g des vorhandenen  $\text{AgBr}$ . Zwischen dieser Emulsion und Nr. 121 ist nur ein sehr kleiner Unterschied. Derselbe erscheint beim dritten schwachen Maximum an der Stelle von  $E \frac{1}{2} F$ , welches rasch auf Null bei  $E \frac{3}{4} F$  herabsinkt; alsdann zeigt sich eine Lücke vor dem Beginn der Sensibilität im Blau und Violett, welche indessen gering ist. Die Absorption ist auch ein wenig von jener in Nr. 121 (Nr. 171) verschieden. Bei 157 beginnt die Absorption bei  $D \frac{1}{2} E$ , dann wächst sie zu dem gewöhnlichen Maximum an. Das zweite Maximum gerade vor  $F$  ist ausgeprägter und dies steht wahrscheinlich in Zusammenhang mit dem dritten farbensenitiven Band bei  $E \frac{1}{2} F$ .

Ich finde auch, dass wenn zu einer ausgereiften Bromjodemulsion Erythrosin im Betrage von 5 Proc. des vorhandenen  $\text{AgBr}$  hinzugefügt wird, diese Emulsion in drei Theile geteilt wird und zum ersten Theil nichts beigelegt, zum zweiten Theil 0,25 cc Ammoniak zu je 2 g des vorhandenen  $\text{AgBr}$ , zum dritten Theil 0,25 cc Ammoniak und 0,08 g  $\text{KBr}$  zu je 2 g des vorhandenen  $\text{AgBr}$ , dass in Bezug auf ihre qualitative spectrale Sensibilität kaum ein Unterschied vorhanden ist, wohl aber in Bezug auf ihre allgemeine Sensibilität.

Setzt man die Sensibilität von Nr. 2 = 1, so ist die von Nr. 1 =  $\frac{1}{3}$  und die von Nr. 3 =  $\frac{1}{4}$ .

Die Bilder von Spectren würden bei den entsprechenden Expositionsdauern ganz ähnlich sein.

**Bengala-Roth** (Tetraiodithlorfluorescein - Kalium  $C_{20}H_4Cl_2O_6K_2$ ) gleicht hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser dem Eosin und Fluorescein. Sein Silbersalz ist abweichend von dem Verhalten des entsprechenden Salzes des Eosin und Erythrosin unlöslich in Wasser. In Gelatine beginnt die Absorption der Farbe bei  $D \frac{1}{2} E$  und erhebt sich auf einmal zu einem breiten Maximum, fällt dann wieder plötzlich zu einem Minimum bis  $D \frac{1}{2} E$  herab; bei  $E$  steigt sie wieder zu einem kleineren Maximum an gerade vor  $F$ , worauf sie rasch auf Null herabsinkt. Sein Silbersalz zeigt in Gelatine eine bedeutende Verschiebung der Absorption gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums. Diese beginnt bei  $C \frac{1}{2} D$  und wird bei  $D$  bis  $D \frac{1}{2} E$  ein Maximum, das zweite Maximum erscheint gerade vor  $E$ .

Zum Zweck des Sensibilisirens setzte ich 0,02—0,1 g des Farbstoffes zu je 2 g des verwendeten AgBr und fügte in beiden Fällen Ammoniak hinzu, sowie genügend viel freies Silbernitrat, um sich mit dem Farbstoff zu verbinden. Nr. 104 stellt eine Sensibilitätscurve für den grössten Zusatz des Farbstoffes dar. Das Hauptsensibilitätsband beginnt ungefähr bei  $C \frac{1}{2} D$  und wächst rasch zu einem Maximum an, dem wieder ein Minimum von  $D$  bis  $D \frac{1}{2} E$  folgt; dann erhebt sich die Sensibilität wieder zu einem zweiten kleinen Maximum bei  $D \frac{1}{2} E$ , von welchem aus sie auf Null in dem Blauvioletten herabsinkt. Die Absorption beginnt bei  $C \frac{1}{2} D$  und erhebt sich schnell zu einem Maximum bei  $D$ , fällt dann zu einem Minimum bei  $D \frac{1}{2} E$  herab und erhebt sich wieder zu einem Maximum bei  $E$ , worauf sie bei  $E \frac{1}{2} F$  beinahe ganz verschwindet; darüber hinaus zeigt sich nur geringe Absorption. Das Absorptionsband dieser Emulsion ist sehr intensiv, seine Verschiebung ist gegenüber dem Sensibilitätsband nicht sehr gross; dagegen ist sie bedeutend, wenn wir sie mit der Absorption des gefärbten Gelatinehäutchens vergleichen.

Nr. 113 (kurze und lange Expositionen) zeigt die Sensibilisierungswirkung bei Zusatz von 1 Proc. des Farbstoffes zu dem vorhandenen AgBr. Es zeigen sich einige kleine Unterschiede zwischen der Farbensensibilität dieser Emulsion

und einer, die mehr Farbe enthält. Bei kürzerer Exposition beginnt die Sensibilität bei  $C \frac{1}{2} D$ , wächst zu einem schmalen Maximum an gerade vor  $D$  und fällt von  $D$  aus in zwei breiten Stufen auf Null bei  $E \frac{1}{2} F$ ; darüber hinaus zeigt sich nur schwache Sensibilität im Violett. Bei längerer Exposition beginnt die Lichtwirkung bei  $C \frac{1}{2} D$ , erhebt sich rasch zu einem breiten Maximum bei  $D$  und fällt allmählich bis  $D \frac{1}{2} E$ , und von da wieder durch eine breite Stufe bei  $E \frac{1}{2} F$  fast auf Null bei  $F$ . Hier bemerkt man, dass die Verschiebung des Farbensensibilitätsmaximums gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums nicht so gross ist, als wenn mehr Farbstoff vorhanden ist. Die Absorption dieser Emulsion ist jener der intensiver gefärbten Platte sehr ähnlich, nur sinkt die Absorption auf der brechbareren Seite von  $E$  allmählicher zu einem breiten Minimum bei  $G$ , nach welchem sie wieder wächst. Diese Abweichung scheint sehr nahe der Sensibilitätscurve derselben gefärbten AgBr-Emulsion zu entsprechen.

Phloxin (Tetrabromdichlorfluorescein  $C_{20}H_4Cl_2Br_4O_5K_2$ ) ist in seinem physikalischen Verhalten dem Bengala-Roth sehr ähnlich. Es ist in Wasser leicht löslich und bildet mit  $AgNO_3$  einen nicht sehr leicht löslichen Niederschlag.

In einem Gelatinehäutchen zeigt es zwei Absorptionsbänder; das erste beginnt bei  $D \frac{1}{2} E$  und erreicht ein Maximum bei  $D \frac{1}{2} E$ ; von da sinkt es zu einem Minimum bei  $D \frac{1}{2} E$  und steigt wieder zu seinem Hauptmaximum ungefähr bei  $D \frac{1}{2} E - E$ , dann fällt die Absorption anfangs rasch und hernach langsamer gegen  $F$  hin. Tetrabromdichlorfluoresceinsilber zeigt in Gelatine eine kleine Verschiebung des Hauptabsorptionsbandes gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums, aber nicht in dem Maasse, wie bei Bengala-Roth.

Beim Sensibilisiren geben 0,1 Phloxin auf je 2 g des in der Emulsion enthaltenen AgBr vortreffliche Resultate. Die Emulsion sensibilisirt für drei Gegenden. Die wenigst brechbare, der bei weitem die stärkste Sensibilisirung entspricht, beginnt bei  $C \frac{1}{2} D$ , von hier erhebt sich die Sensibilisirung rasch zu einem Maximum, bei  $D - D \frac{1}{2} E$  wird sie ein Minimum. Das zweite Maximum beginnt bei  $D \frac{1}{2} E$  und erreicht den höchsten Punkt bei  $D \frac{1}{2} E$ , von da tritt ein Minimum der Sensibilisirungswirkung ein, die auf einer

Strecke constant bleibt. Der dritte, indess nur schwach sensibilisirende Bereich liegt zwischen *E* und *F*. Diese Emulsion zeigt Sensibilität im Blau und Violett nur in geringem Maasse. Die Absorption zeigt zwei Hauptmaxima. Das weniger brechbare mit dem Maximum bei *D* ist gegenüber dem Sensibilitätsmaximum, dem es entspricht, nur wenig verschoben. Die Hauptabsorption beginnt bei  $D \frac{1}{2} E$ , erreicht rasch ein Maximum und fällt wieder bei *E* gegen *G* hin, zuerst rasch, aber hernach langsamer; dann steigt sie wieder.

Das Band des Absorptionsmaximums stimmt keineswegs mit dem Band des Maximums der Sensibilisierungswirkung überein. Für das am wenigsten brechbare Band ist die Sensibilisierung bei weitem am grössten; dagegen entspricht das entsprechende Absorptionsband einer mittleren Absorption.

Rhodamin. Ich schliesse die Besprechung der Sensibilisierungs- und Absorptionswirkung dieser Farbstoffe mit dem Rhodamin, da es eine enge Verwandtschaft mit denen der Eosingruppe zeigt, denn es ist ein Dimethylamidphtalein. Rhodamin ist leicht löslich in Wasser, auch das Silbersalz löst sich leicht, und zwar noch viel leichter als das entsprechende Eosinsalz.

Ein mit diesem Stoff gefärbtes Gelatinehäutchen zeigt ein intensives Absorptionsband im Gelben und Grünen; im Vergleich mit dem entsprechenden des Eosin liegt es weiter gegen den weniger brechbaren Theil des Spectrums zu. Die Absorption beginnt etwas jenseits *D*; ein wenig auf der brechbareren Seite von *D* erhebt sie sich auf einmal zu einem Maximum bis jenseits  $D \frac{1}{2} E$ , dann fällt sie zuerst rasch und dann langsam und endet gerade vor *F*.

Zu sensibilisirenden Zwecken benutzte ich Mengen des Farbstoffes, die von 0,05 bis 0,2 g auf je 2 g des verwendeten AgBr variirten, Ammoniak wurde zugesetzt. Nr. 41 stellt die Sensibilitätscurve einer Emulsion vor, welche fast 10 Proc. des Farbstoffes in dem vorhandenen AgBr enthielt. Die Sensibilität beginnt bei  $C \frac{1}{2} D$  und erreicht ein auf beiden Seiten von *D* gleich starkes Maximum. Ueber *D* hinaus fällt sie zuerst rasch und hernach langsamer und endet bei *F*. Jenseits von *F* zeigt sich nur wenig blauviolette Sensibilität. Die Absorption dieser Emulsion (Nr. 51) beginnt bei  $D \frac{1}{2} E$  und steigt rasch zu einem Maximum beiderseits von  $D \frac{1}{2} E$  an. Hierauf

nimmt sie zuerst wieder rasch ab, hernach langsamer und endet gänzlich bei *F*; jenseits *F* beginnt im Blauen die Absorption wieder. Mit einer Emulsion, die weniger Farbstoff enthält (ungefähr 5 Proc.), bekam ich eine sehr ähnliche Curve für die Sensibilität (Nr. 47) und für die Absorption (Nr. 54).

Corallin. Es ist löslich in Alkohol;  $\text{AgNO}_3$  gibt keinen Niederschlag. In einem Gelatinehäutchen ist Corallin durch eine starke Absorption im Blauen charakterisirt (in Alcohol und Wasser liegt diese zwischen dem Gelben und Grünen). Die Absorption beginnt ungefähr bei *D* und erhebt sich nicht besonders bis *E*; hernach wird sie allmählich grösser und erreicht ihr Maximum bei *F*, dann sinkt sie langsam bis ungefähr *G*. Darüber hinaus zeigt sich eine gewisse continuirliche Absorption. Meine Negative zeigen scheinbar deutlich eine schwache Wirkung im Rothen zwischen *a* und *B*.

Zum Sensibilisiren mit diesem Farbstoff benutzte ich 0,05 bis 0,2 g desselben auf je 2 g des vorhandenen  $\text{AgBr}$ . Die Sensibilisirungswirkung erstreckt sich auf ein starkes Band, das sich auf beiden Seiten von *D* ausdehnt. Auf der einen Seite fällt sie rasch bis  $D\frac{1}{2}C$  und auf der anderen Seite zuerst rasch bis  $D\frac{1}{2}E$ , aber hernach langsamer bis Null gerade vor *F*. Ueber *F* hinaus beginnt die Sensibilität für das Blauviolett und variirt im umgekehrten Verhältniss zu der vorhandenen Farbstoffmenge.

In mit Corallin gefärbten Emulsionen sind die Maxima der Absorption und der Sensibilisirungswirkung sehr weit gegeneinander verschoben. Man darf annehmen, dass die Absorption erst bei *D* beginnt und ihr Maximum nicht viel vor *F* erreicht; jenseits *F* bleibt sie sich ziemlich constant bis zum Ende des sichtbaren Spectrums.

Mit einem anderen Farbstoff dieser Reihe, fluorescirenden Resorcinblau, stellte ich ein paar Versuche an, ohne indess zu ausgedehnteren Resultaten zu gelangen. Ein Sensibilitätsmaximum reichte von *a* bis ungefähr  $B\frac{1}{2}C$ . Eine Absorption war unmöglich zu beobachten.

Von den sogenannten Azofarbstoffen experimentirte ich



mit Azoblau.<sup>1)</sup> Azoblau ist leicht löslich in Wasser und gibt keinen Niederschlag mit  $\text{AgNO}_3$ .

In einem Gelatinehäutchen zeigt dieser Farbstoff ein breites, aber nicht sehr dunkles Absorptionsband hauptsächlich im Gelben des Spectrums. Die Absorption beginnt bei  $C\frac{1}{2}D$  und erreicht etwas vor  $D$  ein Maximum. Von  $D\frac{1}{2}E$  an wird sie allmählich geringer und etwas nach  $E$  Null.

Zu farbensenibilisirenden Zwecken ist ungefähr 0,05 bis 0,1 g auf je 2 g des vorhandenen  $\text{AgBr}$  zu verwenden. Ich setzte auch 0,05  $\text{AgNO}_3$  zu, um die Sensibilität zu fördern, aber kein Ammoniak. Die spectrale Sensibilität beginnt auf der weniger brechbaren Seite von  $A$ , steigt jedoch bis  $a$  nicht stark; bei  $B$  erreicht sie ein Maximum, von welchem an sie fast auf Null bei  $D$  herabsinkt, dann bleibt sie constant bis zum Beginn der Sensibilität im Blau, wo sie rasch zum Hauptmaximum ansteigt. Die Absorption dieser Emulsion beginnt gerade vor  $C$ , steigt allmählich bis  $D$ , worauf sie ziemlich constant bleibt bis nahe an das Ende des brechbareren Theiles des Spectrums, wo sie wieder steigt.

Von natürlichen Farbstoffen habe ich nicht sehr viele untersucht.

Bei Chlorophyll erhielt ich sehr viele unsichere Resultate. Eines von den erfolgreicherem ist in der Zeichnung unter ( $a_1$ ) gegeben, welche die Sensibilitätscurve darstellt. Nr. 2 entspricht der Absorptionscurve derselben Emulsion. Die Sensibilitätscurve besteht wenigstens aus drei Bändern, die in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums liegen. Das erste und hauptsächlichste beginnt bei  $B$  und wächst zu einem Maximum bei  $C$  an, dann fällt die Absorption zu einem Minimum bei  $C\frac{1}{2}D$ . Das zweite Maximum erscheint gerade vor  $D$  und das dritte zwischen  $D$  und  $E$ . Auf der brechbareren Seite von  $E$  zeigt sich wieder ein Anwachsen der Sensibilität, welche sich jenseits von  $F$  rasch zum Hauptmaximum erhebt, wobei sich die blauviolette Sensibilität zeigt.

Die Absorption dieser Emulsion ist, was das Haupt- und weniger brechbare Band betrifft, deutlich ausgeprägt. Dieses beginnt etwas vor  $C$ , erreicht bei  $C\frac{1}{2}D$  ein Maximum; jenseits

1) Bezogen von Dr. Schuehardt.  
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLII.



desselben ist die Absorption nicht hinlänglich scharf zu verfolgen, um sie genau zeichnen zu können

Ausser den bereits beschriebenen, habe ich, obgleich erfolglos, mit den folgenden Farbstoffen experimentirt:

**Coerulein.** Von Dr. Schuchardt erhielt ich eine Probe von Coeruleinsulfid (Coerulein S.). Mit dieser Farbe konnte ich keine bestimmbare Farbensensibilität in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums erhalten.

**Naphtolblau** gab mit meinen Emulsionen Schleier.

**Methylblau** zeigt intensive Bänder, das eine im Orange, das andere im Rothen. Ich gab mir besonders Mühe, mit diesem Farbstoff Resultate zu erhalten, und versuchte zu diesem Zweck jedes Mittel, aber ohne Erfolg. Stets bildeten sich Schleier und ich konnte keinen Weg auffinden, um dies zu vermeiden. Die Quantitäten des angewendeten Farbstoffes variirten von 0,02—0,05 g auf je 2 g des in der Emulsion vorhandenen AgBr. Die meisten dieser Emulsionen zeigten schöne Absorptionsspectren.

Auch Versuche mit Farbstoffen der Alizarin-Gruppe waren erfolglos. Ich stellte Versuche mit Alizarin, Alizarinblau und Purpurin auf. Die Ursache des Misslingens lag in den Löslichkeitsverhältnissen dieser Körper. Mit Purpurin versuchte ich es auf mehrere Arten, eine grössere Quantität des Farbstoffes in die Emulsion einzuführen, aber ohne befriedigende Resultate.

#### Allgemeine Resultate.

Zur leichteren Vergleichung der vorhergehenden Resultate habe ich sie tabellarisch zusammengestellt. Die Zahlen beziehen sich in der ersten Tabelle auf die Millimeterscala. Aufgeführt sind alle Sensibilitätsbänder sammt ihren Maximis, die Absorptionsbänder sammt ihren Maximis sowohl für die reine mit dem Farbstoff gefärbte Gelatine, als auch für die gefärbte Silberbromid-Emulsion.

$x_1 \ x_2 \ x_3$  sind die Sensibilitätsbänder unter „Sensibilität“  
und die Absorptionsbänder unter „Absorption“

$y_1 \ y_2 \ y_3$  sind die Sensibilitätsmaxima unter „Sensibilität“  
und die Absorptionsmaxima unter „Absorption“.

Tabelle I.

Name	Absorption in										Empfindlichkeit									
	reiner Gelatine mit Farbstoff					Bromsibergelatine mit Farbstoff														
	$x_1$	$y_1$	$x_2$	$y_2$	$y_3$	$x_1$	$y_1$	$x_2$	$y_2$	$x_3$	$y_3$	$x_1$	$y_1$	$x_2$	$y_2$	$x_3$	$y_3$			
Alkaliblaul .	40-59	49	—	—	—	42-80	60	—	—	—	—	32-47	39	—	—	—	—			
Anilinblaul .	40-61	50	—	—	—	43-85	70	—	—	—	—	43-56	51	—	—	—	—			
Safranin .	53-63	59	64-80	69,5	—	54-63	59	63-80	69,5	—	—	45-57	51	—	—	—	—			
Anilinroth .	51-57	54,5	—	—	—	52-59	55	—	—	—	—	39-54	45	—	—	—	—			
Chrysanilin	—	—	64-88	75	—	—	—	54-90	75	—	—	42-48	44	52-110	70	—	—			
Aldehydgrün .	37-48	44	48-54	50	—	—	—	47-53	50	—	—	—	—	43-53	48	—	—			
Malachitgrün .	42-48	44,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
Jodgrün .	40-46	43	46-53	50	—	40-50	45	47-53	50	—	—	39-44	41	—	—	—	—			
Blen Coupler.	40-58	—	—	—	50	40-47	43	47-53	50	48-52	50	30-35	33	38-42	40	43-49	46			
Anilin-Safrasin	41-43?	42?	56-64	59	64-72	66	41-43?	42?	56-65	59?	—	38-40	39	46-54	50	—	—			
Fuchsin .	51-57	55	—	—	—	52-57	55	—	—	—	—	41-50	45	—	—	—	—			
Magdalaroth .	54-61	58	—	—	—	54-60	57	—	—	—	—	47-57	52	—	—	—	—			
Cyanin .	44-53	49	53-60	56	—	45-52	48	52-62	57	—	—	38-49	43	50-65	57	—	—			
Fluorescein	—	—	61-80	72	—	—	—	62-80	72	—	—	47-50	49	52-70	60	—	—			
Uranin .	—	—	62-77	66	—	—	—	61-83	71	—	—	47-51	49	53-70	60	—	—			
Erythrosin .	—	—	53-67	60	—	—	—	57-67	61	69-80	75	47-51	49	52-52	53	62-80	71			
Eosin .	56-64	60	68-72	70	—	55-65	60	66-74	70	—	—	47-58	53	66-70	68	—	—			
Bengala-Roth	52-60	56	60-69	63,5	—	48-56	52	56-64	60	—	—	45-51	47,5	53-62	58	—	—			
Phloxin .	53-57	54,5	58-66	61	—	47-54	50	54-66	60	—	—	45-51	48	52-59	56	61-68	65			
Rhodamin .	51,5-60	55,5	—	—	—	52-60	55,5	—	—	—	—	46-54	50	—	—	—	—			
Corallin .	50-57	53	58-80	72	—	50 <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—	46-60	51	—	—	—	—			
Azoblaul	43-63	52	—	—	—	40 <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—	38-47	39	—	—	—	—			
Chlorophyll	—	—	—	—	—	40-47	44	—	—	—	—	38-46	41	46-52	49	53-60	56			

1) Vor dieser Bande liegt noch eine andere bei 33-35, mit dem Maximum bei 34.

2) Wächst zu einem Maximum an.

Tabelle II.

Name	Absorption in Bromalbergelatine mit Farbstoff						Sensibilität					
	$\sigma_1$	$\eta_1$	$\sigma_2$	$\eta_2$	$\sigma_3$	$\eta_3$	$\sigma_1$	$\eta_1$	$\sigma_2$	$\eta_2$	$\sigma_3$	$\eta_3$
Alkaliblau ..	6470—4620	5315	—	—	—	—	7604—6090	6750	—	—	—	—
Anilindblau ..	6380—4535	4920	—	—	—	—	6380—5515	5825	—	—	—	—
Safranin ...	5635—5180	5865	5180—4620	4935	—	—	6325—5465	5825	—	—	—	—
Anilinroth ..	5760—5865	5575	—	—	—	—	6750—5635	6225	—	—	—	—
Chrysamin ..	—	—	5685—4850	4770	—	—	6470—6025	6300	5760—3980	4920	—	—
Aldehydgrün.	—	—	6080—5695	5890	—	—	—	—	6380—5695	6025	—	—
Malachitgrün.	6650—6890	6225	—	—	—	—	6750—6300	6562	—	—	—	—
Jodgrün ...	6650—6090	6380	6090—5695	5890	—	—	—	—	6900—5825	6090	—	—
Bleuocoupler.	—	—	—	—	6025—5760	5890	7860—7200	7470	6867—6470	6650	6380—5960	6135
Anilin-Safrasin	6562—6380?	6470?	5515—5100	5865?	—	—	6867—6650?	6750	6135—5635	5892	—	—
Fuchsin ...	5760—5465	5575	—	—	—	—	6562—5892	6225	—	—	—	—
Magdalaroth.	5635—5315	5465	—	—	—	—	6090—5465	5760	—	—	—	—
Cyanin ...	6225—5760	6025	5760—5225	5465	—	—	6867—5960	6380	5892—5100	5465	—	—
Fluorescein .	—	—	5225—4620	4860	—	—	6090—5892	5960	5760—5315	5315	—	—
Uranin ...	—	—	5270—4535	4890	—	—	6090—5825	5960	5695—5315	5315	—	—
Erythrosin ..	—	—	5465—5020	5270	4950—4620	4770	6090—5825	5960	5760—5060	5375	5225—4620	4890
Eosin ...	5675—5100	5315	5060—4800	4920	—	—	6090—5415	5695	5060—4920	4985	—	—
Bengala-Roth	6025—5515	5760	5515—5140	5315	—	—	6225—5825	6060	5695—5225	5415	—	—
Phloxin ...	6090—5635	5890	5635—5060	5315	—	—	6225—5825	6025	5760—5865	5515	5270—4985	5100
Rhodamin ...	5760—5315	5550	—	—	—	—	6155—5635	5892	—	—	—	—
Coralin ...	5892 <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—	6155—5315	5825	—	—	—	—
Acoblan ...	6650 <sup>2)</sup>	—	—	—	—	—	7200—6090	6750	—	—	—	—
Chlorophyll .	6650—6092	6300	—	—	—	—	6867—6225	6562	6155—5760	5960	5695—5315	5515

- 1) Vor dieser Bande liegt noch eine andere bei 7460—7200 mit dem Maximum bei 7330.  
 2) Weicht zu einem Maximum an.

In der zweiten Tabelle sind die Wellenlängen aufgeführt für die Sensibilitätsbänder mit ihren Maximis und die Absorptionsbänder sammt ihren Maximis für die gefärbte Silber-Emulsion.

Vergleichen wir die Zahlen für die Absorptionsmaxima und für die Sensibilitätsmaxima, so finden wir: die Lagen der Sensibilitäts- und Absorptionsmaxima, die an derselben Platte bestimmt werden, stimmen nicht überein, die letzteren sind nach dem brechbareren Theil des Spectrums hin verschoben.

Zu beachten sind die folgenden besonderen Fälle:

1) In einigen wenigen Fällen ist die Verschiebung sehr gering, so bei Aldehydgrün, Phloxin, Bengala-Roth und bei einem der Cyaninbänder; in anderen Fällen ist sie sehr bedeutend, so bei Fluoresceïn, Fuchsin etc.

2) Wenn zwei Sensibilitätsmaxima und auch zwei Absorptionsmaxima existiren, kann sich die Anordnung der Intensität in ersteren bei den letzteren umkehren, wie z. B. beim Cyanin.

3) Kommen zwei oder mehrere Absorptionsmaxima vor, so kann für eins oder mehrere derselben kein entsprechendes Sensibilitätsmaximum vorhanden sein, wie bei Jodgrün, Safranin etc.

4) Die Verschiebung ist für die verschiedenen Absorptions- und Sensibilitätsmaxima sehr verschieden, wie oben angeführt wurde, und ebenso für das Maximum der Sensibilisirungswirkung des nämlichen Farbstoffes selbst, wie bei Cyanin, wenn er Emulsionen verschiedener Silberhaloidsalze zugesetzt wird.

Das oben aufgestellte allgemeine Endresultat steht, wie es scheint, in naher Beziehung zu dem freilich manchen Ausnahmen unterworfenen Gesetz von Stokes für die Fluorescenzerscheinungen, so wie zu den von H. Ebert u. a. constatirten einseitigen Verbreiterungen der Spectrallinien nach dem Roth.

Die von Messerschmitt, Eder u. a. angestellten Untersuchungen über die Lage der Absorptionsspectra von Gelatineblättchen die mit Farbstoffen gefärbt waren und die der Sensibilitätsmaxima können gleichfalls als eine Stütze für das obige Ergebniss herangezogen werden. Wenn wir nämlich die Zah-

len, wie sie oben für das Absorptionsmaximum des gefärbten Gelatinehäutchens allein angegeben wurden, mit den für die Absorption des mit einer Bromsilber-Emulsion gefärbten Häutchens angegebenen Zahlen vergleichen, so finden wir als allgemeine Regel, dass sie nicht bloss einander entsprechen, sondern in der Mehrzahl der Fälle sehr nahe übereinstimmen. In einigen Fällen jedoch, so z. B. bei Phloxin und Bengala-Roth, zeigt sich eine bedeutende Verschiebung, und zwar besonders bei einem der Absorptionsbänder des Bengala-Roth.

Die Verschiebung des Maximums der Empfindlichkeit (Sensibilität) gegen das Maximum der Absorption hat nicht ihren Grund in der grösseren Dispersion oder Dichte der Bromsilberplatten, sondern findet ihre vollständige Erklärung in der von E. Wiedemann gegebenen, oben mitgetheilten theoretischen Entwicklung.

Am Schlusse meiner Arbeit möchte ich Hrn. Professor E. Wiedemann für die reichliche Unterstützung, welche er mir hat zukommen lassen, sowie für das Interesse, das er an meiner Arbeit genommen hat, meinen Dank aussprechen. Auch Hrn. Dr. Ebert danke ich bestens für die Freundlichkeit, mit welcher er mir immer zu helfen bereit war.

Erlangen, im Mai 1890.

### III. Ueber die mechanischen Wirkungen electrischer Drahtwellen; von H. Hertz.

Die Untersuchung der mechanischen Kräfte, welche ein Leiter im Inneren eines electrischen Wellenzuges erfährt, erschien mir wünschenswerth aus verschiedenen Gründen. Erstens können diese Kräfte ein Mittel zur quantitativen Untersuchung solcher Wellen abgeben, falls sie sich mit hinreichender Stärke und Regelmässigkeit zur Beobachtung bringen lassen. Bisher hat zu quantitativen Bestimmungen fast nur die Wärmewirkung der Wellen gedient, welche in den Händen der Herren Rubens und Ritter<sup>1)</sup> vortreffliche Resultate gab, vor welcher aber die Beobachtung der mechanischen Kräfte in vielen Fällen den Vorzug grösserer Einfachheit besitzt. Zweitens erwartete ich in der Betrachtung der Art und Vertheilung der mechanischen Kräfte ein Mittel zu finden, um das Vorhandensein der magnetischen Kraft neben dem der electrischen zu erweisen. In allen bisherigen Beobachtungen hat sich allein die electrische Kraft offenbart<sup>2)</sup> und da zur Nachweisung der magnetischen Kraft die gewöhnlichen Mittel versagen, so erschien es nicht uninteressant, ein neues Mittel auf seine Brauchbarkeit zu prüfen. Drittens endlich — und dies war der eigentliche Zweck meiner Untersuchung — hoffte ich, die Beobachtungen an Wellen im freien Luftraume anstellen zu können, unter Umständen also, unter welchen die etwa eintretenden Bewegungen nicht auf irgend welche Fernkräfte zurückgeführt werden könnten. Diese letztere Hoffnung wurde durch die Schwäche der Wirkung unter solchen Umständen vereitelt; ich musste mich begnügen, die Wirkung der in Drähten fortgeleiteten Wellen zu verfolgen, obwohl dabei das Interesse der Ver-

1) H. Rubens u. R. Ritter, Wied. Ann. 40, p. 55. 1890.

2) Wenn ich selber früher gelegentlich von der Beobachtung der Knoten der magnetischen Wellen gesprochen habe, so war diese Ausdrucksweise nur durch die Theorie gerechtfertigt, nicht durch die Versuche gefordert.

suche in dem wichtigsten Punkte verloren ging. Die mechanischen Wirkungen der Drahtwellen kann und wird man ansehen als die Anziehungen der auf den Drähten sich sammelnden Electricitäten und der in denselben fließenden Ströme. Zu einer Entscheidung zwischen älteren und neueren Anschauungen können demnach die Versuche mit Drahtwellen nicht angezogen werden. Stellen wir uns freilich von vornherein auf den Standpunkt, von welchem aus die Drahtwellen nur als eine besondere Form der in Luft fortgeleiteten Wellen erscheinen, so ist es gleichgültig, an welcher von beiden Formen wir die Versuche anstellen.

#### 1. Das benutzte Wellensystem.

Nachdem ich verschiedene Anordnungen der Wellen geprüft und dabei in den wesentlichen Punkten übereinstimmende Resultate erhalten hatte, blieb ich bei der Anordnung Hrn. Lecher's<sup>1)</sup> als der für reine Versuche geeignetesten stehen. Fig. 1 zeigt die Form derselben.

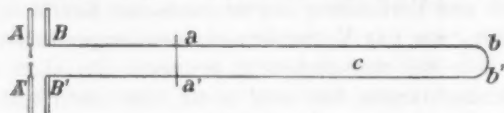


Fig. 1.

$AA'$  ist derselbe Leiter, welcher früher stets als primärer Leiter verwendet wurde, bestehend aus zwei quadratischen Platten von 40 cm Seitenlänge und einem Verbindungsdraht von 60 cm, welcher die hier etwa 2 mm lange Funkenstrecke enthielt. Als Erreger diente ein kleines Inductorium, dessen grösste Funkenlänge nur 4 cm betrug, gespeist durch zwei Accumulatoren. Die einzelne Entladung dieses kleinen Apparates war zwar weniger wirksam als die eines grossen Inductoriums, dieser Ausfall aber wurde durch die schnellere Folge der Entladungen mehr als compensirt. Den Platten  $A$  und  $A'$  stehen in 10 cm Abstand gegenüber die Platten  $B$  und  $B'$ , von welchen aus zwei parallele, etwa 30 cm voneinander entfernte Drähte bis auf eine Entfernung

1) E. Lecher, Wied. Ann. 41. p. 850. 1890.



von 6,8 m fortlaufen, um sich dort zwischen  $b$  und  $b'$  miteinander zu vereinigen. In einer variablen Entfernung vom Ursprung bei  $aa'$  sind diese Drähte durch eine zweite Verbindung, die Brücke, mit einander in Verbindung gesetzt. Bei einer gewissen Einstellung dieser Brücke, etwa 1,2 m von  $BB'$  entfernt, entsteht in dem Interval zwischen  $aa'$  und  $bb'$  eine sehr lebhaft Schwingung, welche die halbe Wellenlänge einer stehenden Welle darstellt und welche, wie Hr. Lecher nachgewiesen hat, erregt wird durch Resonanz zwischen dieser Schwingung selbst und der primären Schwingung, welche sich hier in dem Luftraume zwischen  $AA'$  einerseits und  $Baa'B'$  andererseits ausbildet. Eine Verschiebung der Brücke vergrößert gleichzeitig die eine der beiden Schwingungsdauern und verkleinert die andere, daher die besondere Schärfe der Einstellung bei dieser Anordnung. Ausser ihren allgemeinen Vorzügen bietet dieselbe für unseren augenblicklichen Zweck noch eine Reihe besonderer Vortheile. Da die zu beobachtenden Kräfte sehr klein sind, so haben wir die denselben unterworfenen Leiter vor fremden electrostatischen Einflüssen sorgfältig zu schützen. Dies ist in der benutzten Anordnung möglich, weil die Drähte, welche wir den Prüfungskörpern nothwendig nähern müssen, ein in sich zusammenhängendes Leitersystem darstellen. Umgeben wir in unseren Versuchen die wirksamen Theile mit einem Drahtnetz, welches wir mit den Knotenpunkten in  $aa'$  und  $bb'$  in Verbindung setzen, so ist ohne Störung der Schwingung der Schutz ein vollkommener. In dieser Weise wurde also in den Versuchen verfahren. Da ferner die Leiter, welche wir im Folgenden dem Einfluss der Kräfte unterwerfen, nicht wie die früher benutzten Resonatoren eine bestimmte Schwingung aus der gesammten Bewegung herauslesen, so erhalten wir von vornherein unübersichtliche Resultate, wenn wir nicht auf anderem Wege Sorge dafür tragen, eine reine Schwingung von bestimmter Wellenlänge und bekannter Lage der Knoten zu erregen. Bei der obigen Anordnung ist dieser Bedingung genügt, es kann keinem Zweifel unterliegen, dass die Punkte  $aa'$  und  $bb'$  Knotenpunkte sämmtlicher zwischen ihnen erregten Schwingungen sind und dass unter diesen nur die längste Schwingung durch Reso-

nanz verstärkt zu merklicher Höhe anschwillt. Dass wir uns mit der Untersuchung einer halben Wellenlänge begnügen, ist offenbar keine Beschränkung der Versuche. Endlich sind die Verhältnisse unserer Schwingung ziemlich unabhängig davon, ob die beiden Drähte geradlinig ausgespannt oder in beliebiger Weise gekrümmt nebeneinander verlaufen, in ähnlicher Weise wie es für die akustischen Schwingungen der Luft in Röhren nicht sehr wesentlich ist, ob die Röhren gerade oder gekrümmt sind. Wir können demnach mit Leichtigkeit unsere Schwingung in alle möglichen relativen Lagen zu dem in fester Lage gehaltenen Prüfungskörper bringen. In der That wurden die verschiedenen relativen Lagen stets durch Verschiebung der Drähte hergestellt, auch in den Fällen, in welchen im Folgenden so gesprochen wird, als habe man den Prüfungskörper verschoben.

## 2. Die electriche Kraft.

Zur Messung der mechanischen Wirkung der electriche Kraft benutzte ich ein cylindrisches Röhrchen von Goldpapier von 5,5 cm Länge und 0,7 cm Durchmesser. Dasselbe war mit horizontaler Richtung der Axe an einem Coconfaden aufgehängt, ein sehr kleiner Magnet gab dem Röhrchen eine feste Ruhelage, ein kleiner Spiegel gestattete die Ablenkungen aus derselben zu messen. Das ganze System hing in einem Glaskästchen. Fig. 2 gibt ein Bild des kleinen Apparates. Wurde derselbe der Wirkung der Schwingung unterworfen, so suchte sich die Nadel in die mittlere Richtung der electriche Kraft einzustellen und Ablenkungen aus der Ruhelage erfolgten. Um denselben grössere Werthe zu ertheilen, näherte ich in der Nähe des Apparates die beiden Drähte einander und dem Prüfungskörper bis auf einige Centimeter und verstärkte sie gegenüber den Enden des letzteren durch kleine Platten, wie es für einen besonderen Fall in der Figur angedeutet ist. Unter diesen Verhältnissen waren erste Ausschläge von 100 Scalentheilen und grössere zu erhalten. Die Regelmässigkeit, mit welcher diese ersten Ausschläge erfolgten, war befriedigend; bei mehrfacher Wiederholung desselben Versuches wichen die Einzelresultate nur um wenige Procent voneinander ab. Die Unterschiede

der einzelnen Entladungen dürften viel grösser sein, aber der Ausschlag der Nadel gibt schon die mittlere Wirkung von sehr vielen Entladungen.

Als Beispiele für die Brauchbarkeit dieser Ablenkungen zu messenden Versuchen führe ich zwei Beobachtungsreihen an. Durch die erste derselben sollte die Wirksamkeit der Resonanz zur Anschauung gebracht werden. Der Apparat wurde bei *c* im Bauche der Schwingung aufgestellt, die Drähte *ab* und *a'b'* wurden in der Weise demselben genähert, wie es Fig. 2 angibt. Nun wurde die Brücke *aa'* in verschiedenen Entfernungen *e* vom Ursprung *BB'* der Drahtleitung aufgelegt, der Inductionsapparat in Thätigkeit gesetzt und die Grösse *i* des ersten Ausschlages gemessen.

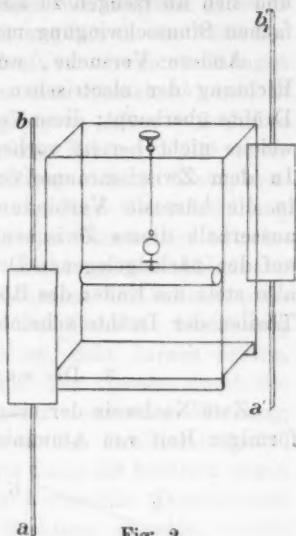


Fig. 2.

Die zusammengehörigen Werthe von *e* und *i* in der Nähe des Maximums waren:

<i>e</i> =	80	90	100	110	120	130	140	150	160 cm
<i>i</i> =	5,3	10,0	21,8	51,2	44,1	19,3	10,3	5,7	4,2 Scth.

Trägt man die Ausschläge graphisch auf, so sieht man, dass dieselben einen regelmässigen Verlauf und ein ausgesprochenes Maximum zwischen 110 und 120 cm zeigen. In der That erreichten die Ausschläge ihren grössten Werth *i* = 60,6 Scalenth. bei *e* = 114 cm.

Die zweite Beobachtungsreihe sollte die Abnahme der Intensität der Schwingung vom Bauche *c* gegen den Knoten *b* hin veranschaulichen. Zu dem Ende wurde diese Strecke in 12 gleiche Abschnitte getheilt und der Apparat in die 13 Endpunkte dieser Abschnitte eingeschaltet. Es wurden die folgenden ersten Ausschläge *i* erhalten:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>i</i> =	80,5	80,5	79,0	77,0	65,6	57,8	50,0	38,5	27,5	17,5	7,0	1,0	0

Auch diese Werthe zeigen einen hinreichend glatten Verlauf, um darnach die Form der Schwingung beurtheilen und sich überzeugen zu können, dass dieselbe von einer einfachen Sinusschwingung merklich abweicht.

Andere Versuche, welche ich anstellte, betrafen die Richtung der electricischen Kraft in der Nachbarschaft der Drähte überhaupt; diese Versuche ergaben keine Thatsachen, welche nicht bereits vorher als feststehend gelten konnten. In dem Zwischenraume der Drähte suchte sich die Nadel in die kürzeste Verbindungslinie der Drähte einzustellen, ausserhalb dieses Zwischenraumes strebte sie die Richtung auf den nächstgelegenen Draht hin anzunehmen. Es wurden also stets die Enden des Röhrchens von den nächstgelegenen Theilen der Drähte scheinbar angezogen.

### 3. Die magnetische Kraft.

Zum Nachweis der magnetischen Kraft diente ein kreisförmiger Reif von Aluminiumdraht. Der Durchmesser des

Reifs betrug 65 mm, der des Drahtes 2 mm. Der Reif wurde um einen seiner Durchmesser drehbar aufgehängt, und wie vorher der Cylinder mit Magnet, Spiegel und Glasgehäuse versehen. Fig. 3 gibt eine Skizze des nunmehr benutzten Apparates.

Sehen wir zunächst für einen Augenblick von unserer Kenntniss der magnetischen Kraft ab, so werden wir vermuthen, dass sich der Reif unter dem Einfluss der Schwingung ebenso wie der Cylinder verhält, und dass dabei die Richtung der grössten Entfernungen von der Drehungsaxe, also der horizontale Durchmesser des Reifs die Rolle der Längsaxe des Cylinders übernimmt. Wir werden also ver-

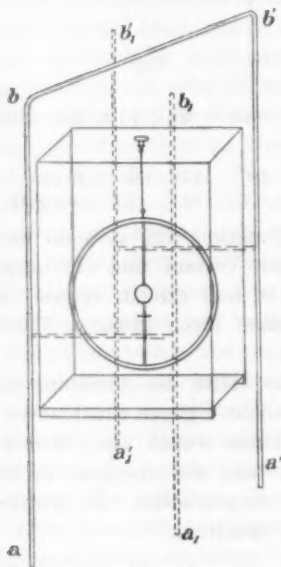


Fig. 3.

muthen, dass die Endpunkte des horizontalen Durchmessers überall von den nächstgelegenen Theilen der wellentragenden Drähte angezogen werden, dass diese Wirkung am grössten ist im Bauche der Schwingung und wegfällt in der Nähe der Knoten, woselbst die electricische Kraft verschwindet. Hängen wir nun aber wirklich den Reif in dem Knoten  $bb'$  auf, in der Weise, wie es die Fig. 3 angibt, so sehen wir andere unerwartete Erscheinungen eintreten. Erstens bleibt unter dem Einfluss der Schwingung der Ring nicht in Ruhe, sondern nimmt Ablenkungen an von derselben Grössenordnung wie diejenigen, welche der Cylinder im Bauche der Schwingung zeigte. Zweitens zeigt die Richtung der Ablenkung keine Anziehung, sondern eine Abstossung der benachbarten Punkte des Reifes und der Drähte an. Dass die Abstossung eine Folge der Schwingung selbst ist, geht daraus hervor, dass sich ihre Grösse nach dem gleichen Gesetze durch die Resonanz bestimmt erweist, wie die der electricischen Wirkung. Belassen wir den Reif im Inneren der Drahtschleife  $bb'$ , ändern aber im übrigen die relative Lage der letzteren gegen ersteren, so finden wir, dass der horizontale Durchmesser stets und von allen Seiten einer Richtung zustrebt, welche auf der Ebene der Drahtschleife senkrecht steht. Ohne anderweitig gewonnene Kenntniss, allein aus diesen Versuchen dürfen wir also aussagen, dass sich neben der electricischen Schwingung noch eine Schwingung anderer Art geltend mache, deren Knotenpunkte nicht mit jener der electricischen Schwingung zusammenfallen, dass diese Schwingung, wie die electricische sich durch eine gerichtete Zustandsänderung des Raumes bemerkbar mache, dass aber die charakteristische Richtung der neuen Schwingung auf der der electricischen senkrecht stehe. In Wahrheit werden wir, über die Beobachtung hinausgehend, die neue Schwingung ohne weiteres mit der von der Theorie geforderten magnetischen Schwingung identificiren. Die schnell wechselnde magnetische Kraft muss in dem geschlossenen Reif einen in gleichem Rythmus wechselnden Strom induciren und auf diesen zurückwirkend den Reif ablenken. Die magnetische Kraft hat ihren grössten Werth im Knoten der electricischen Schwingung und ihre Richtung ist daselbst senkrecht auf

der Ebene der Drahtschleife. Dass sie eine Abstossung der benachbarten Theile des Reifes und der festen Drähte bewirken muss, erkennen wir am schnellsten, wenn wir sie als die Wirkung der in diesen Bahnen umlaufenden Ströme betrachten. Der in dem Reif inducirte Strom muss im Inneren des Reifes beständig den Einfluss der inducirenden Strömung aufheben, also dieser in jedem Augenblicke entgegengerichtet sein, demnach von ihr abgestossen werden.

Alle weiteren Bewegungserscheinungen, welche man an dem aufgehängten Reif wahrnimmt, fügen sich ohne Zwang der gegebenen Erklärung. Complicationen treten unter Umständen ein. Belassen wir zum Beispiel die Anordnung in dem Zustande, welchen Fig. 3 uns angibt, entfernen dabei aber den Reif von dem Knoten  $bb'$  gegen den Bauch der Schwingung hin, so nimmt die Abstossung sehr schnell ab, wird in einiger Entfernung Null und geht dann in eine Anziehung über, welche bis zur Erreichung des Wellenbauches zunimmt. In einem besonderen Falle betrug zum Beispiel die Abstossung bei  $bb'$  20 Scalentheile, verschwand in einer Entfernung von 95 cm vom Ende und ging in eine Anziehung über, deren Maximalwerth durch 44 Scalentheile gemessen wurde. Offenbar erklärt sich dieser Verlauf nicht aus dem Verhalten der magnetischen Kraft allein, sondern aus dem Zusammentreffen derselben mit der electricischen Kraft, von welchen die letztere bei  $c$ , die erstere bei  $bb'$  bedeutend überwiegt. Wir können diese Vermuthung bestätigen und den Verlauf der magnetischen Schwingung verfolgen, indem wir die electricische Kraft eliminiren. Zu dem Ende stellen wir parallel den Drähten  $ab$  und  $a'b'$  zwei weitere, aber nur etwa 20 cm lange Drähte in solcher Lage auf, dass dieselben symmetrisch zu den Drähten  $ab$  und  $a'b'$  in Bezug auf die Ruhelage des Reifes liegen, wie es die punktirten Linien  $a_1b_1$  und  $a'_1b'_1$  der Fig. 3 angeben. Wir verbinden  $ab$  mit  $a_1b_1$  und  $a'b'$  mit  $a'_1b'_1$ . Hierdurch ist offenbar die electricische Wirkung fast aufgehoben, die magnetische nur wenig beeinträchtigt. In der That beobachten wir nunmehr in allen Entfernungen eine Abstossung des beweglichen Ringes von den festen Drähten. Diese Abstossung nimmt von den Enden der Schwingung gegen ihre Mitte hin beständig ab und er-

reicht dort ein Minimum, in dem erwähnten Beispiel ein solches von 4 Scalentheilen. Wäre die electrische Schwingung eine reine Sinusschwingung, so müsste in ihrem Bauche die magnetische Kraft verschwinden; schon aus der Vertheilung der electrischen Kraft sahen wir, dass diese einfache Voraussetzung nicht genau zutrifft, und so können wir auch den Rest der magnetischen Kraft im Bauche der Schwingung wohl verstehen.

Die mechanischen Wirkungen der electrischen und der magnetischen Kraft erweisen sich, wie es der Theorie entspricht, im allgemeinen von gleicher Grössenordnung; das Ueberwiegen der einen oder der anderen in jedem besonderen Falle ist wesentlich von den Verhältnissen der nächstbenachbarten Theile des Ringes und der festen Leitungen bedingt. Je mehr sich dieselben verschwindend dünnen Drähten nähern, desto mehr vermag die magnetische Kraft zur Geltung zu kommen, je breitere Flächen sich dieselben zuwenden, desto mehr wird die magnetische von der electrischen Kraft in den Hintergrund gedrängt. Schon aus den einfachen Beispielen von Leiterformen, welche wir zur näheren Untersuchung herausgehoben haben, geht hervor, dass ein beliebig gestalteter Leiter im Inneren eines electromagnetischen Wellenzuges verwickelte und nicht immer leicht verständliche Bewegungsantriebe erfahren muss.

Bonn, im Januar 1891.



#### IV. Ueber die Untersuchung electrischer Schwingungen mit Thermoelementen; von Ignaz Klemenčič.

(Aus den Sitzungsber. der kais. Acad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Classe, Bd. 99 Abth. IIa. Juli 1890 mit einigen Ergänzungen mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die grosse Wichtigkeit der Hertz'schen Entdeckungen bringt es mit sich, dass sich die Physiker lebhaft bemühen, neue Beobachtungsmethoden zu erfinden, theils um die Versuche einem grösseren Zuhörerkreise in objectiver Weise zu zeigen, theils um genaue quantitative Messungen auszuführen. In dieser Beziehung seien erwähnt die Methoden von Wiechert<sup>1)</sup>, Fitzgerald<sup>2)</sup>, Boltzmann<sup>3)</sup>, Dragoumis<sup>4)</sup> und die von Rubens und Ritter<sup>5)</sup> angewendete bolometrische Methode, mittelst welcher die beiden zuletzt genannten Beobachter das Verhalten von Drahtgittern gegen electrische Schwingungen quantitativ untersuchten. Nachfolgend will ich einige Messungen beschreiben, welche ich mit einem zwischen die beiden Secundärinductoren eingeschalteten Thermoelemente machte. Es wurde auf diese Weise der aus dem Primärspiegel tretende Strahl längs seiner Axe und senkrecht zu derselben untersucht und weiter die Verstärkungszahl eines Secundärspiegels bestimmt. Unter der Verstärkungszahl verstehe ich dabei das Verhältniss der vom Thermoelemente angezeigten Energie, wenn sich dasselbe im Secundärspiegel befindet, zu jener, welche es anzeigt, wenn es an derselben Stelle im Raume, aber ohne Secundärspiegel aufgestellt wird. Ich machte auch einige Messungen mit dem Bolometer, allerdings nicht mit einer Doppelbrücke nach

1) Wiechert, Tageblatt der Naturforscherversamml. zu Heidelberg. 1889. p. 212.

2) Fitzgerald, Nature. 41. p. 295. 1890.

3) Boltzmann, Wied. Ann. 40. p. 399. 1890.

4) Dragoumis, Nature. 39. p. 548. 1889.

5) Rubens u. Ritter, Wied. Ann. 40. p. 55. 1890.

Art der von Rubens und Ritter angewendeten, sondern mit einer einfachen, welche mir auch ganz gute Resultate lieferte; für die erwähnten Messungen schien mir jedoch die Anwendung von Thermoelementen zweckentsprechender. Ein nicht geringer Vorzug der letzteren liegt darin, dass die Compensation der Widerstandsveränderungen gänzlich entfällt. Durch Wahl passenderer Drähte und Combinirung von mehreren Elementen kann jedenfalls die Empfindlichkeit der hier beschriebenen Methode noch bedeutend gesteigert werden, und dieser Bericht möge daher nur als ein vorläufiger angesehen werden.

#### 1. Die Beobachtungsmethode und die Thermoelemente.

Zwischen den beiden einander zugekehrten Enden eines Secundärinductors ist in einer aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise ein Thermoelement, bestehend aus einem Platin-

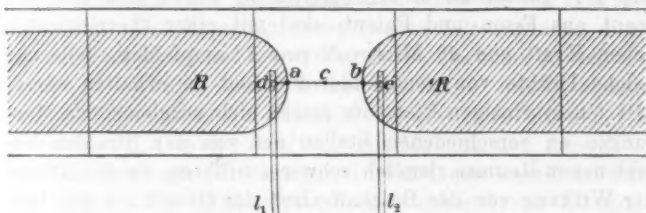


Fig. 1.

einem Patentnickeldrahte<sup>1)</sup>, angebracht. Bei  $c$  ist die Löthstelle, wo die beiden feinen Drähte zusammenstossen. Die Entfernung  $ab$  beträgt 3 cm und  $ac$  ist ungefähr gleich  $cb$ . Bei  $a$  und  $b$  sind die Drähte an die Secundärinductoren, bei  $d$  und  $e$  an einen 1,2 mm dicken Kupferdraht ( $l_1$ ,  $l_2$ ) und dieser wieder an den Secundärinductor angelöthet. Das ganze Element sammt den Secundärinductoren wird von Glasplatten eingeschlossen, so dass es vor Luftströmungen

1) Eine von Basse und Selve in Altena erzeugte Metalllegirung, welche sich zur Anfertigung von Widerständen besonders gut eignet. Die Legirung wurde untersucht von Feussner und Lindeck (Zeitschr. f. Instrumentenk. 9. p. 233) und auch vom Verfasser (Wien. Ber. 97. p. 838. 1888), wobei sie jedoch fälschlich als Nickelin bezeichnet wurde.

und Beschädigungen geschützt ist (vgl. Fig. 2). Eine in der Mitte des Elementes um die Glasplatten gelegte Lage von Baumwolle soll den Einfluss der äusseren Temperaturschwankungen vermindern.

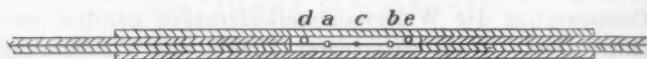


Fig. 2.

Von den Kupferdrähten führt eine Leitung zu dem in einem Nebenzimmer befindlichen Galvanometer, an welchem die durch die Temperaturänderungen der Löthstelle bedingten Ströme beobachtet werden. Der benutzte Patentnickeldraht hat eine Dicke von 0,11 mm, der Platindraht eine solche von 0,04 mm (Wollaston'scher Draht). Die thermoelectrische Kraft dieser Combination beträgt 24,3 Microvolt pro  $1^{\circ}$ . Besser als diese Combination würde sich ein Element aus Eisen und Patentnickel mit einer thermoelectrischen Kraft von 43 Microvolt pro  $1^{\circ}$  empfehlen, falls nur solche Drähte von genügender Feinheit zu erhalten wären. Mit einem einzigen Elemente lassen sich vergleichende Messungen an verschiedenen Stellen des von den Strahlen beschienenen Raumes ziemlich schwer ausführen, da die Grösse der Wirkung von der Beschaffenheit der Oberfläche der Primärinductoren abhängt und diese letztere mitunter sehr rasch wechselt und selbst nach jedesmaligem Putzen kaum immer die gleiche wird. Man überwindet zum Theil diese Schwierigkeiten, wenn man gleichzeitig zwei Secundärinductoren mit den entsprechenden Elementen in die Galvanometerleitung einschaltet und von diesen das eine als Normalelement an irgend einer passenden Stelle des beschienenen Raumes dauernd aufstellt, das andere aber an die zu untersuchenden Stellen bringt. Beobachtet man dann immer die Summe und die Differenz der Wirkung, so bekommt man Daten, die miteinander gut vergleichbar sind. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass für eine und dieselbe Aufstellung Summe und Differenz mehrmals hinter einander beobachtet wurden, um auf diese Weise die allmählichen Veränderungen der Funkenwirkung zu eliminiren.

Ein einziger Funke ist nicht genügend wirksam, um eine am Galvanometer beobachtbare Erwärmung der Löthstelle hervorzubringen; ich habe daher immer eine Reihe von Funken (ungefähr 100) durch 10 Secunden lang erregt, sowie es die Herren Rubens und Ritter (l. c.) bei ihrer bolometrischen Methode machten. Vor Beginn der Funkenerregung wurde der Stand der Galvanometernadel, sodann die unter dem Einflusse des 10 Secunden dauernden Funkenstromes erreichte grösste Ausweichung und schliesslich der erste Umkehrpunkt nach Aufhören der Funken abgelesen und die Differenz zwischen der grössten Ausweichung und dem Mittel der beiden anderen Ablesungen als beobachteter Ausschlag notirt. Dieser Ausschlag ist dann ein Maass für die im Thermoelemente entwickelte Energie.

## 2. Die Spiegel und die Inductoren.

Die Spiegel sind genau nach den Angaben von Hertz<sup>1)</sup> hergestellt. Zur Erregung der primären Schwingungen dienten zwei verschiedene Inductorenpaare; das eine, in der von Hertz (l. c.) angegebenen Grösse verfertigt, war in mehreren, aus verschiedenem Material hergestellten Exemplaren vorhanden; das zweite Paar war aus Messing und doppelt so lang als das erste; die übrigen Dimensionen waren bei beiden gleich. Die Primärinductoren wurden durch Messinghülsen in der gewünschten Lage im Spiegel gehalten.

Von den verschiedenen Materialien, welche zur Herstellung der Primärinductoren verwendet wurden, hat sich Platin am besten bewährt. Messing oder Kupfer geben zwar ebenso gute Resultate; allein bei diesen vermindert sich die Wirkung nach dem Putzen ziemlich rasch, während er beim Platin längere Zeit ungeschwächt bestehen bleibt. Bei allen Messungen, wo ein Funkenstrom zur Verwendung kommt, empfiehlt es sich daher, die einander zugekehrten Oberflächen des Inductionspaares aus Platinblech herzustellen. Die Funkenstrecke zwischen den Primärinductoren betrug 3 mm. Die Reinigung der Kugeln geschah mit Wienerkalk und Alkohol mit Wasser.

1) Hertz, Wied. Ann. 36. p. 769. 1889.

Die primären Funken wurden mit Hilfe eines grossen, durch zwei Accumulatoren betriebenen Inductoriums (von Siemens und Halske) erregt. Statt des Foucault'schen Interruptors benutzte ich einen Torsionsinterruptor, der nach den von Paul Czermak<sup>1)</sup> angegebenen Principien construiert ist. Durch Belastung des schwingenden Hebels wurde die Schwingungszahl auf 10 in der Secunde herabgedrückt. Bei dem verwendeten Inductorium empfiehlt es sich nicht, eine grössere Häufigkeit der Unterbrechungen zu gebrauchen, weil sich dann der Eisenkern des Inductoriums zu wenig magnetisirt.

Die secundären Inductorenpaare waren in ähnlicher Weise wie die von Rubens und Ritter verfertigt. Sie bestanden aus breiten Streifen Messingblech. Rubens und Ritter bekamen mit dem Bolometer eine sehr gute Wirkung bei Anwendung von 10 cm breiten Stanniolstreifen. Um einen Einfluss der Breite des Inductors zu constatiren, hatte ich drei verschiedene Paare von je 2,5, 5,0 und 10 cm Breite zur Verfügung; die Länge war bei allen die gleiche und zwar 30 cm für jede Inductorhälfte. Das verwendete Messingblech hatte eine Dicke von 0,25 mm. Obwohl eine sichere Angabe über den Zusammenhang zwischen der Breite des Inductors und der beobachteten Wirkung nicht gemacht werden kann, da ja die verschiedene Menge des an der Löthstelle haftenden Zinns eine solche nicht zulässt, so kann man aus den Beobachtungen doch mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die verschieden breiten Elemente unter sonst gleichen Umständen auch ganz gleich wirken würden und dass ein Einfluss der Breite kaum vorhanden ist.<sup>2)</sup>

---

1) P. Czermak, Centralzeitung für Optik u. Mechanik. 9. Jahrg. 88. Nr. 14. p. 157.

2) In neuerer Zeit habe ich neben den oben erwähnten drei Inductorenpaaren noch ein solches mit 1 cm Breite untersucht und die Thermolemente der vier Inductoren mittelst gewöhnlicher Condensatorentladungen untereinander verglichen. Hierbei zeigte es sich, dass die durch Hertz'sche Schwingungen inducirte und vom Thermolement angezeigte Energie der Quadratwurzel aus der Breite des Secundärinductors proportional ist.

## 3. Das Galvanometer.

Das benutzte Galvanometer ist ein Thomson'sches von Carpentier in Paris mit Rollen aus 0,8 mm dickem Drahte und 5,7 Ohm Widerstand bei 18°. Die Entfernung der Millimeterscala vom Spiegel betrug 1800 mm und die Schwingungsdauer der Galvanometernadel 12,4 Secunden. Ein einseitiger Ausschlag von 1 mm zeigte eine Stromstärke von  $3,5 \times 10^{-9}$  Ampère an. Der gesammte Widerstand des Galvanometers der Thermoelemente und der Zuleitungsdrähte machte 10,3 aus.

## 4. Resultate.

Nachfolgend bezeichne ich mit  $D$  die Entfernung der Primär- von den Secundärinductoren, mit  $S$  das Standardelement, mit  $T$  das bewegliche Thermoelement und mit  $\alpha$  den beobachteten Galvanometerausschlag. Bei allen Versuchen habe ich den Primärspiegel verwendet. Es sei ferner bemerkt, dass der Funkenstrom mittelst eines Schlüssels vom Beobachtungstuhle erregt werden konnte. Als Beispiel führe ich in Tab. 1 eine Beobachtungsreihe an, welche unter folgenden Bedingungen gemacht wurde.  $T$  im Secundärspiegel.  $S$  41 cm von der Mitte des austretenden Strahles und 19 cm vor der vorderen Begrenzungsebene des Primärspiegels. Die kleineren Primärinductoren,  $D = 2,85$  cm.  $T + S$  bedeutet, dass beide Elemente im gleichen Sinne,  $T - S$ , dass sie im entgegengesetzten Sinne wirkten. Es wurde immer  $S$  commutirt.

Tabelle 1.

$T + S$	$T - S$	$T : S$
$\alpha$		
36,0	—	—
—	26,0	5,8
41,5	—	—
—	30,7	—
42,6	—	—

Die angeführte Beobachtungsreihe ist eine solche von mittlerer Qualität, was die Constanz und Grösse des Ausschlages anbelangt. In beiden Richtungen werden gewiss noch bedeutende Verbesserungen zu erreichen sein.

a) Die Energievertheilung senkrecht zur Mittellinie des austretenden Strahles. Die Anordnung ist aus Fig. 3 ersichtlich.  $D = 1,25$  m, diesmal gezählt von den

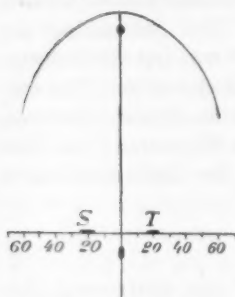


Fig. 3.

Primärinductoren bis zu dem mit  $o$  bezeichneten Punkte der in der Figur verzeichneten Scala; an dieser selbst sind die Entfernungen in Centimetern ausgedrückt und in der nachfolgenden Tab. 2 mit  $e$  bezeichnet. Bei diesen Beobachtungen wurde der Secundärspiegel nicht verwendet. Der Ausschlag  $\alpha$  ist für  $e=0$  gleich 1 gesetzt. Kl. P. I., Gr. P. I. bedeutet, dass resp. das kleine oder das grosse Primärinductorenpaar verwendet wurde.

Es sei noch bemerkt, dass der Primärspiegel nur für die kleineren Primärinductoren abgestimmt ist<sup>1)</sup>, nicht aber für die grossen. Das Normalelement befand sich in einer Entfernung von 22 cm von der Mittellinie des Strahles.

Tabelle 2.

$e$	Kl. P. I.	Gr. P. I.
	$\alpha$	
0	1	1
15	1,05	0,87
30	0,87	0,56
45	0,37	0,49
60	0,17	0,45
75	0,12	0,26

Durch die Zahlen der angeführten Tabelle ist die concentrirende Wirkung des Primärspiegels deutlich ausgedrückt. Bei Anwendung der kleineren Primärinductoren ist eine Strecke von 15 cm nach jeder Seite der Mittellinie ziemlich homogen. Der Werth von  $\alpha$  für  $e = 15$  deutet ein kleines Maximum an. Bei allen diesen Versuchen ist jedoch zu beachten, dass in einem geschlossenen Locale Störungen durch die Umgebung wohl kaum zu vermeiden sind. Insbesondere bei Messungen ohne Secundärspiegel werden Beugungen und Reflexionen vielfach störend einwirken, sodass die obigen Zah-

1) Vgl. Hertz, Wied. Ann. 36. p. 772. 1889.



len nur ein angenähertes Bild des Verlaufs der Energie darbieten.

b) Die Energievertheilung längs der Mittellinie des Strahles. Es wurden Versuche bei zwei verschiedenen Werthen von  $D$  mit und ohne Secundärspiegel, sowie mit den kleinen und grossen Primärinductoren gemacht. Tab. 3 bezieht sich auf die Versuche ohne Secundärspiegel, Tab. 4 auf jene mit Secundärspiegel, im letzteren Falle konnten die Entfernungen  $D$  natürlich bedeutend grösser genommen werden.  $T:S$  bedeutet wieder das Verhältniss der von  $T$  und  $S$  angezeigten Energie.  $S$  befand sich 41 cm von der Mitte und 19 cm von der vorderen Begrenzungsfläche des Primärspiegels  $D$  entfernt. Der Ausschlag  $\alpha$  für das kleinere  $D$  ist  $= 1$  gesetzt.<sup>1)</sup>

Tabelle 3.  
(Ohne Secundärspiegel.)

$D$ in m	Kl. P. I.		Gr. P. I.	
	$T:S$	$\alpha$	$T:S$	$\alpha$
1,25	3,26	1	1,93	1
2,85	0,80	0,245	0,60	0,311

Tabelle 4.  
(Mit Secundärspiegel.)

$D$ in m	Kl. P. I.		Gr. P. I.	
	$T:S$	$\alpha$	$T:S$	$\alpha$
2,85	5,6	1	1,61	1
6,72	1,8	0,321	0,44	0,272

Es liegen zu wenig Beobachtungen vor, um ein genaues Gesetz für die Energieabnahme längs der Mittellinie des Strahles aufzustellen, das kann man jedoch mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen, dass die Energie weniger rasch als das Quadrat der Entfernung  $D$  abnimmt. Bei diesen Versuchen ist zu beachten, dass der Secundärspiegel auf das Normalelement zurückwirken kann, dass es also bei ver-

1) Ausführlichere Daten für den Fall „Kl. P. J. ohne Secundärspiegel“ gibt die folgende Tabelle:

$D$ in m	$T:S$	$\alpha$	$\alpha \times D$
0,60	2,11	1	0,6
0,80	2,78	1,32	1,06
1,20	1,91	0,91	1,09
1,60	1,32	0,63	1,01
2,00	1,03	0,49	0,98
2,80	0,51	0,24	0,67

Die Abnahme geschieht eine Strecke hindurch proportional der Entfernung, dann wird sie viel grösser. Die Daten für  $D = 0,6$  deuten auf eine Schwächung durch Interferenz.

schiedenem  $D$  kein Normalelement mehr ist. Ich hatte  $S$  wohl so aufgestellt, dass dieser störende Einfluss nicht gross sein konnte; um jedoch ein Urtheil zu gewinnen, ob und in welcher Höhe ein solcher Einfluss vorhanden sein könnte, habe ich bei einer anderen Versuchsreihe das Normalelement absichtlich so aufgestellt, dass genannter Einfluss voraussichtlich ziemlich gross ausfallen musste. Es wurde gefunden für die kleinen Primärinductoren:

$$\begin{array}{lll} D = 2,85 \text{ m} & T: S = 3,75 & \alpha = 1 \\ & = 6,72 & = 1,02 & = 0,28 \end{array}$$

und für die grossen Primärinductoren:

$$\begin{array}{lll} D = 2,85 \text{ m} & T: S = 1,86 & \alpha = 1 \\ & = 6,72 & = 0,80 & = 0,22. \end{array}$$

Ein Vergleich der zuletzt angeführten  $\alpha$  mit jenen der Tab. 4 zeigt, dass in der That eine Rückwirkung auf das Standardelement vorhanden sein kann; doch glaube ich, dass der Einfluss dieser Rückwirkung bei der früheren Aufstellung des Normalelementes die Beobachtungsfehler nicht übersteigt.

c) Die Verstärkungszahl des Secundärspiegels. Aus den Daten der Tabellen 3 und 4 berechnet sich diese Zahl, die ich mit  $K$  bezeichnen will, bei  $D = 2,85 \text{ m}$ :

$$\begin{array}{lll} \text{für die kleineren Primärinductoren} & K = 7,0 \\ \text{" " grösseren} & & = 2,7. \end{array}$$

Die beiden Zahlen zeigen deutlich, dass die Spiegel nur den kleineren Inductoren angepasst sind.

V. Ueber die Bestimmung des Ohm;  
von Gustav Wiedemann.

(Hierzu Taf. II.)

(Fortsetzung von p. 256.)

5. Bestimmung des Ausschlags  $s_n$  des Magnet-systems im Galvanometer infolge der Inductions-stösse bei Umdrehung des Inductors. Bei der ge-wöhnlichen Anwendung der Multiplicationsmethode werden dem Magnetsystem bei dem jeweiligen Durchgang durch die Nulllage in abwechselnder Richtung so viele Anstösse ertheilt, bis die endliche Schwingungsweite  $s_\infty$  constant wird. Bei diesem Verfahren hat ein kleiner Fehler in der immer-hin etwas schwierigen Bestimmung des logarithmischen De-crementes einen grossen Einfluss auf das Resultat.

Steigt z. B. die Differenz  $\Delta$  der Briggischen Logarith-men zweier aufeinander folgenden Schwingungen von 0,0030 bis 0,0031, die der natürlichen Logarithmen  $\lambda$  von 0,00691 bis 0,00714, so ändert sich der Werth  $e^{-\lambda}$  von 0,9931 bis 0,9928, also  $1 - e^{-\lambda}$  im Verhältniss von 69:72, und im um-gekehrten Verhältniss der aus den Versuchen abgeleitete Werth des Widerstandes  $W$  (vgl. die Formel p. 245). Aus diesem Grunde habe ich es vorgezogen, die Zahl der In-ductionsstösse nur so weit zu vermehren, etwa bis auf 19 oder 20, dass die Ausschläge noch innerhalb der Grenzen der Scala fielen. Dabei wird auch der Uebelstand vermie-den, dass bis zur Constanz der Ausschläge mindestens drei-viertel Stunden vergehen, wobei die Aufmerksamkeit der Beobachter am Fernrohr und Inductor ermüdet und sich auch die äusseren Versuchsbedingungen, die Ruhelage des Magnetsystems u. s. f., sehr bedeutend ändern können.

Bei nur zwanzig Stössen würde eine Aenderung der Differenz  $\Delta$  von 0,0030 bis 0,0031 in dem Werth  $(2 - e^{-n\lambda} - e^{-(n+1)\lambda}) / (1 - e^{-\lambda})$  nur eine Aenderung im Ver-hältniss von 36,5 zu 36,6 hervorrufen, und dementsprechend auch in dem resultirenden Werth des Widerstandes.

Auf diese Weise war es möglich, eine grössere Anzahl einzelner Beobachtungsreihen auszuführen, bei denen die ersten Ausschläge abwechselnd nach entgegengesetzter Seite gerichtet waren.

In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungsergebnisse verzeichnet. Zunächst sind die Torsionsbeobachtungen aufgeführt, dann die bei den Schwingungen des Magnet-systems im Galvanometer bei geschlossenem Kreise beobachteten Elongationen und die daraus berechneten logarithmischen Decremente  $\lambda$ . Denselben schliessen sich die Bestimmungen der Schwingungsdauern  $T_1$  und  $T_2$  des Magnet-systems im Galvanometer und Inductor an. Auch sind an dieser Stelle die Ablesungen am Variometer aufgeführt. Endlich sind die Elongationen verzeichnet, welche das Magnet-system nach den einzelnen Inductionsstössen erhielt, die beim Durchgang durch die Nulllage abwechselnd in entgegengesetzter Richtung darauf wirkten.

Diese Versuche sind ausgeführt, einmal indem Inductor und Galvanometer unter sich zu einem geschlossenen Kreise vereint waren, dann, als in den letzteren noch ein Siemens'scher Widerstandsetalon von 10 Quecksilbereinheiten eingeschaltet war.<sup>1)</sup>

#### Neu gewundene Rollen.

Zahl der Umwindungen des Galvanometers und Inductors 804,  
 Fläche des Inductors . . . . .  $F = 6\,319\,344$  qcm,  
 Drehungsmoment des Multiplicators .  $G = 97,83411$ ,  
 Abstand der Scala vom Spiegel am Magnetsystem 432,12 cm.

#### Torsionsbeobachtungen.

Stellung des Torsionskreises $\psi$	Scalentheil $\psi_1$	Stellung des Torsionskreises $\psi$	Scalentheil $\psi_1$
I. 0	603	II. 0	601,95
— 58,8	496,70	+ 50	694,75
— 103,8	412,85	+ 100	785,2
+ 61,2	715,9	— 50	509,52
+ 111,2	806,4	— 100	419,62

1) Wir geben hier wiederum nur die Resultate mit den neu gewundenen Rollen ausführlicher und verweisen aus dem schon angeführten Grunde wegen derer mit den älteren Rollen auf die Originalabhandlung.

Ist  $\zeta$  der Torsionscoefficient, so ergibt sich im Mittel  
 nach der ersten Reihe . .  $1 + \zeta = 1,01229$   
 nach der zweiten Reihe . .  $= 1,01237$   
 im Mittel . . . . .  $= 1,01233$ .

Die Reihen I und II waren am Anfang und Ende der übrigen Beobachtungsreihen ausgeführt; der Torsionscoefficient hatte sich also während derselben nicht merklich geändert.

## Erste Reihe.

Gewichte 2 cm vom Ende des Stabes.

## A. Inductor und Galvanometer allein in der Schliessung.

## a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 595,62—597,32.

1142	53,2	1104,8	92,1
1184,1	61,4	1097,6	99,1
1126,7	69,1	1090,9	106,4
1119,4	77	1083,9	113,9
1112,1	84,6	1077,2	121

Daraus folgt:  $\lambda = 0,007\,123\,7$  (log br = 0,003 093 8).

Schwingungsdauer:  $T_g = 55,44$   $T_i = 55,73$ .

Aus den Angaben des Variometers folgt:  $T_i^2/T_g^2 = 1,011\,105$ , während die direct gefundenen Werthe  $T_i^2/T_g^2 = 1,0102$  ergeben.

## b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullpunkt 599,25.	2. Nullpunkt 601,5.	3. Nullpunkt 602,5.
657,1	482,2	660,1
773	367,2	485,1
888,3	258,9	370,1
1000	141,1	890,2
1112,2	29,6	257
		1003
		1114,8
		33
		543,9
		719,1
		428
		834
		313,8
		947,6
		201
		1059,8
		89
		1171

Temperatur 5,65° C.

## B. Inductor, Galvanometer und 10 S.-E. in der Schliessung.

## a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 603,0 — 603,8.

40	1162,1	79,1	1124,3
48	1154,2	87	1117
56	1146,6	94	1109,8
64	1139,2	101,2	1102,6
72	1131,8	108,6	1095,6

Daraus folgt:  $\lambda = 0,007\,045\,2$  (log br = 0,003 059 7).

Die Schwingungsdauern sind die gleichen wie ohne Einschaltung von 10 S.-E.

b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullpunkt 603,6

572,4	664
512,5	723,6
453,5	782,2
395	840,1
337,2	897,5
280,9	953,9

2. Nullpunkt 603,5

633,3	543,1
693,6	483,3
752,5	424,9
810,9	367,1
868,2	309,6
924,6	252,9

Temperatur 5,85° C.

Zweite Reihe.

Gewichte 1,5 cm vom Ende des Stabes.

A. Inductor und Galvanometer allein in der Schliessung.

a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 603,6 — 605,9.

1091,5	119,6	1058	155,1
1083,6	126,8	1051,4	162,1
1077,5	134	1045,1	169
1071	141,2	1039	176
1064,5	148,1	1032,8	182,1

Hieraus folgt:  $\lambda = 0,007\ 332\ 7$  (log br = 0,003 184 5).

Schwingungsdauer:  $T_g = 57,77$   $T_i = 58,09$ .

Nach den Beobachtungen am Variometer ist:  $T_i^2/T_g^2 = 1,01137$ , während die direct gefundenen Werthe  $T_i^2/T_g^2 = 1,0111$  ergeben.

b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullp. 606,5

663	495,1
774,7	386,4
884,8	276,2
993	168,5
1100,2	61,9

2. Nullp. 607,8

551,5	720,1
440,4	890,9
330,6	939,8
222,2	1048
115	1154,9

3. Nullp. 610,6

554,2	722,1
443	882,6
333,1	941,2
224	1049,2
117	1155,6

4. Nullp. 610,4

554	723
443,9	883,2
333,1	943
225	1050
117,8	1156,5

Temperatur 5,90° C.

B. Inductor, Galvanometer und 10 S.-E. in der Schliessung.

a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 607,3 — 607,8.

37,5	1173,2	77	1134,5
45,2	1165	85	1127
53,5	1157,1	92,6	1119,5
61,1	1149,6	100	1112,2
69	1141,9	107	1105,2

Daraus folgt:  $\lambda = 0,007\ 137\ 8$  (log br = 0,003 099 9).

Die Schwingungsdauern sind die oben erwähnten, wie ohne Einschaltung von 10 S.-E.

## b) Inductionsbeobachtungen.

## 1. Nullpunkt 610,9

581,4	669,2
523,9	726,4
467	782,6
411	838,3
355,7	893
301	947,2

## 2. Nullpunkt 610,6

639,1	553
696,6	495,8
753,1	439
809,1	383,3
864,3	328,5
918,9	274

Temperatur 6,1° C.

## Dritte Reihe.

Gewichte 1 cm vom Ende des Stabes.

## A. Inductor und Galvanometer allein in der Schliessung.

## a) Schwingungsbeobachtungen.

## Nullpunkt 602,8—602,7

1171	39,1	1130,8	78,9
1162,2	47,6	1123	86,6
1154,4	56	1115,2	94
1146,2	63,8	1108	101,2
1138,2	71,2	1100,6	108,3

Daraus folgt:

$$\lambda = 0,007\,240\,1 \text{ (log br} = 0,003\,144\,3\text{)}.$$

Schwingungsdauer:

$$T_g = 60,06, \quad T_i = 60,37.$$

Aus den Angaben des Variometers folgt  $T_i^2/T_g^2 = 1,010095$ , während die direct gefundenen Werthe  $T_i^2/T_g^2 = 1,0103$  ergeben.

## b) Inductionsbeobachtungen.

## 1. Nullpunkt 607,3

661	499,7
768,1	393,2
873,8	288
978	183,8
1081,5	81
1183,4	—

## 2. Nullpunkt 607,3

553,2	715,4
446,1	822
340,2	926,8
236	1030,4
132,7	1133
29,8	—

## 3. Nullpunkt 607,7

662,2	499,8
769,5	393
875,1	288
979,6	184
1082,8	81,2
1185	—

## 4. Nullpunkt 608,1

555	716
448	822,3
342,2	927,1
238	1031,1
134,1	1134,1
32	—

Temperatur 5,75° C.



B. Inductor, Galvanometer und 10 S.-E. in der Schliessung.

a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 597,4—599,5

1114,3	84,2	1079,1	122
1107	92,8	1072,2	129
1100	99,9	1065,6	136
1093	107	1059	143
1086	114,8	1052,5	149,9

Daraus folgt:  $\lambda = 0,007\,228\,5$  (log br = 0,003 139 3).

Die Schwingungsdauern sind die gleichen wie ohne Einschaltung von 10 S.-E.

b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullpunkt 600,8	2. Nullpunkt 605,5	3. Nullpunkt 608,0	4. Nullpunkt 608,3
629,3 544,7	683,6 550	579,1 664,5	636,7 551,5
685,5 490	689,1 495,4	524 719,6	692 496,1
740,2 436	744,2 441,5	469,6 774	746,3 441,8
794,5 382,8	798,1 388,2	416 828	800,1 388
847,9 330,3	852,2 335,9	362,6 880,5	853 335
900,1 278	905,2 283,8	310,2 932,5	905,4 282,9
951,9 226,8	957 233	258,1 983,6	957 231,3

Vierte Reihe.

Gewichte am Ende des Stabes.

A. Inductor und Galvanometer allein in der Schliessung.

a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 597,6—599,3

1122,6	76,6	1083,8	116,3
1114,6	84,8	1076,6	124,2
1106,6	92,9	1069,2	132,1
1099	100,8	1062,1	139,9
1091,3	108,8	1055,2	146,9

Daraus folgt:

$$\lambda = 0,007\,785\,5 \text{ (log br = 0,003 381 2).}$$

Schwingungsdauer:

$$T_g = 64,67, \quad T_i = 65,02.$$

Nach den Angaben des Variometers ist  $T_i^2/T_g^2 = 1,01056$ , während die directen Bestimmungen  $T_i^2/T_g^2 = 1,0108$  ergeben.

## b) Inductionsbeobachtungen.

1. Nullpunkt 600	2. Nullpunkt 601,4	3. Nullpunkt 602,6	4. Nullpunkt 603,4
549 701,3	652,2 500,9	552,5 703	654 502,5
449,6 800,1	752,1 402,9	452,9 801,8	753,2 403,9
351,8 898	850,1 305,3	355 899	851,2 306,3
255,5 994	947 209,2	258 995,1	947,9 210,3
160 1089,1	1042 114,2	162,2 1090	1043 115
66 1183	1136,2 20	67,9 1183,9	1137,6 20,6

Temperatur 5,90° C.

## B. Inductor, Galvanometer und 10 S.-E. in der Schliessung.

## a) Schwingungsbeobachtungen.

Nullpunkt 601,8—601,6

25	1174	67,9	1131
34	1165,1	76	1123
43	1156,5	84	1115
51,6	1148	91,8	1107,2
59,8	1139,3	99,8	1099,8

Daraus folgt:  $\lambda = 0,007\ 627\ 1$  (log br = 0,003 312 4).

Die Schwingungsdauern sind die gleichen wie ohne Einschaltung von 10 S.-E.

## b) Inductionsbeobachtungen.

## 1. Nullpunkt 604,2      2. Nullpunkt 604,6

578,8	656	631,1	552
527,1	707,1	682,8	501
476,4	757,2	733,1	450,4
426,8	807,1	783,2	401
377,2	856	832,5	352,1
328,9	904,3	881,2	303,9
280,9	951,6	929,1	256,3

Temperatur 5,90° C.

## VII. Berechnung der Versuchsergebnisse.

1) Berechnung der Widerstände. Aus diesen Beobachtungen sind nach der Formel:

$$W = \frac{2\pi}{1 + \xi} \frac{T_g}{T_i^2} F \cdot G \cdot \frac{2 - (e^{-n\lambda} + e^{-(n+1)\lambda})}{1 - e^{-\lambda}} \cdot \frac{1}{s_n - x_0 (e^{-n\lambda} + e^{-(n+1)\lambda})} e^{-\frac{\lambda}{n} \operatorname{arctg} \frac{\pi}{\lambda}}$$

die Widerstände  $W$  der aus Inductor und Galvanometer mit und ohne Einschaltung von 10 S.-E. gebildeten Schliessungskreise zu berechnen. Dabei bedarf es indess noch mehrerer Correctionen.

Zunächst erfolgen die Inductionsstösse nicht, wie in obiger Rechnung vorausgesetzt ist, momentan beim Durchgang der Magnetsadel durch die Nulllage, sondern verlaufen während einer Zeit von etwa 2 Secunden. Es bezeichne  $v_0$  die Geschwindigkeit, welche die Nadel bei einem Durchgang durch die Nulllage hat,  $\gamma$  die durch einen momentanen Stoss ihr in dieser Lage von neuem ertheilte Geschwindigkeit. Erfolgt dann der Inductionsstoss nicht momentan, sondern während einer die Zeit  $2\vartheta$  dauernden gleichförmigen Drehung des Inductors, so ist nach den gründlichen Berechnungen von Dorn<sup>1)</sup> die Geschwindigkeit, welche sie beim Durchgang durch die Nulllage haben müsste, um die gleiche Geschwindigkeit, wie hierdurch, zu erhalten:

$$V_0 = v_0 + \gamma \left\{ 1 - \frac{v_0}{v_0 + \gamma} \frac{\pi^2}{2T^2} \vartheta^2 - \frac{v_0(v_0 - \gamma)}{(v_0 + \gamma)^2} \frac{\pi^2 \lambda}{2T^2 \sqrt{\pi^2 + \lambda^2}} \vartheta^2 \right\} - \gamma \frac{\pi^2}{2T^2} \left( \frac{1}{4} - \frac{2}{\pi^2} \right) \vartheta^2,$$

wo  $T$  die Schwingungsdauer der Nadel ist.

Berechnet man aus den Ausschlägen  $x$  die Geschwindigkeiten  $v_0$ , welche die Nadel bei jedem Durchgang durch die Nulllage besitzt, nach der Formel:

$$v_0 = x \frac{\pi}{T} e^{\frac{\lambda}{\pi} \arctg \frac{\pi}{\lambda}}$$

und danach den Zuwachs  $\gamma$  an Geschwindigkeit bei jedem Inductionsstoss, so lässt sich nach obiger Formel bestimmen, wie viel grösser die jeweilige Geschwindigkeit der Nadel gewesen wäre, wenn sie, wie bei der Aufstellung der Formel angenommen war, in der Nulllage von dem ganzen Inductionsstoss getroffen worden wäre. Der Factor sei  $\Delta$ . So ist z. B. bei der Reihe 3 der zweiten Abtheilung der Beobachtungen (Gewichte 2 cm vom Ende) die Schwingungsdauer  $T = 55,44$  Secunden und:

1) Dorn, Wied. Ann. 17. p. 654. 1882.

$19^a v_0 =$	152 093	189 660	226 175	263 390	299 555	336 141	371 900
$10^a \gamma =$	87 344	87 567	86 515	87 215	86 165	86 586	85 759
$10^a \Delta =$	89	80	29	24	22	18	16

Analoge Resultate ergeben sich z. B. bei der Reihe 4 der zweiten Abtheilung (Gewichte am Ende), wo die Schwingungsdauer 64,67 Secunden ist:

$10^a v_0 =$	13 966	16 736	19 398	22 106	24 713	27 439	29 988
$10^a \gamma =$	27 180	27 700	26 620	27 080	26 070	27 260	25 490
$10^a \Delta =$	18	5	16	14	15	10	8

Aehnliche Rechnungen wurden für die übrigen Reihen durchgeführt. Diese Correctionen sind freilich nur klein, sie sind indess doch in Rechnung gezogen worden.

Ferner ist eine geringe Correction für den Gang der Uhr anzubringen, welche während der Versuche pro Tag etwa um 16 Secunden vorging. Danach sind die Zeiten  $T_j$  und  $T_i$  durch  $1,0,185$  zu dividiren. Der Widerstand  $W$  wird in demselben Verhältniss grösser.

Ausserdem kann (abgesehen von der Dämpfung) die Geschwindigkeit der Nadel nicht direct dem Ausschlagswinkel  $\alpha$  proportional gesetzt werden, sondern sie entspricht dem Werth  $2 \sin \frac{1}{2} \alpha$ . Infolge dessen erscheinen die direct aus den Ausschlägen berechneten Widerstände etwas zu klein. Indess ist auch diese Correction sehr klein; sie beträgt bei den grössten Ausschlägen nur  $24/100000$ , ist aber auch bei den Berechnungen mit beachtet worden.<sup>1)</sup>

Bei der Ableitung der oben erwähnten Formel wird ferner vorausgesetzt, dass jeder Inductionstoss der Nadel einen gleichen Zuwachs an Geschwindigkeit nach der einen oder anderen Seite ertheilt und dieselbe während der Einwirkung der Inductionstösse sonst keinen Antrieb erhält. Geht man daher von der Nulllage des Magnetsystems ( $x_0 = 0$ ) aus, und gibt demselben in dieser Lage den ersten Inductionstoss, so müssen unter obiger Voraussetzung die aus den Summen je zweier aufeinander folgenden Ausschläge  $s_1 = x_1 - x_2$ ,  $s_2 = -(x_2 - x_3)$  . . . berechneten Widerstände  $W$  einander gleich sein. Dies trifft auch in der That bei den einzelnen Reihen sehr annähernd zu, abgesehen von den

1) Die Correction wegen Abweichung der Ebene des Galvanometer-Spiegels aus der Verticalebene ist völlig zu vernachlässigen.

ersten Werthen, bei denen die Ausschläge nur klein sind und deswegen geringe Ungenauigkeiten in der Ablesung schon sehr grosse Fehler in den Resultaten bedingen. Zuweilen beobachtet man dabei eine, freilich sehr geringe stetige Zu- oder Abnahme der Werthe  $W$ . Dies rührt davon her, dass einmal das Magnetsystem bei dem ersten Inductionsstoss nicht völlig in der Nulllage war; sodann, dass anfangs, bei dem Uebergang aus der Ruhe in die Bewegung, ein durch die Reibung der Coconfäden aneinander bedingter grösserer Widerstand zu überwinden ist, als nachdem die ein wenig aneinander haftenden Fasern voneinander gelöst worden sind. Endlich ändert sich durch den Einfluss des Erdmagnetismus die Nulllage des Magnetsystems während der Versuche im einen oder anderen Sinne. Indess ist letzterer Einfluss sehr gering, da nur an Tagen beobachtet wurde, an denen sich die Declination nur sehr langsam und regelmässig änderte.

Es erschien deshalb angezeigt, um diese, wenn auch sehr kleinen Fehler zu eliminiren, bei Entwicklung der Formel anzunehmen, das Magnetsystem habe gleich von vorn herein vor den Inductionsstössen eine bestimmte Geschwindigkeit  $C_0$  erhalten, die in der p. 242 ff. erwähnten Weise einem Initialausschlag  $x_0$  entspräche, und zu welcher sich dann die ihm durch die späteren Inductionsstösse neu ertheilten Geschwindigkeiten addirten.

Die hier erwähnten Einflüsse könnten einzeln in Rechnung gestellt und so der Werth  $x_0$  abgeleitet werden. Immerhin haben indess die Beobachtungsfehler bei den ersten kleineren Elongationen einen relativ zu grossen Einfluss. Deshalb erschien es zweckmässiger, aus den späteren grösseren Elongationen jenen Werth  $x_0$  zu berechnen.

Da die verschiedenen in einer Reihe beobachteten Werthe von  $s_n$  zu demselben Werth  $W$  führen müssen, lässt sich bei Einsetzung zweier derselben in die Gleichung der Werth  $x_0$  der ersten Elongation ableiten, welcher dieser Bedingung entspricht. Die relative Grösse der hierbei verwertheten  $s_n$ , z. B.  $s_{10}$  oder  $s_{11}$  und  $s_5$  vermindert bei diesem Verfahren die Störungen durch etwaige Beobachtungsfehler.

So ist in den folgenden Reihen  $x_0$  berechnet und nach Substitution desselben in die Gleichung aus jedem einzelnen

Werth  $s_n$  der Widerstand  $W$  abgeleitet. Entsprechend den geringen Abweichungen der Werthe  $W$  untereinander, wie sie sich schon ohne diese Correctionen aus den aufeinander folgenden Beobachtungen von  $s_n$  in jeder einzelnen Reihe ergeben, sind die derartig berechneten Werthe  $x_0$  nur wenig von den wirklich beobachteten ersten Ausschlägen verschieden.

Im Folgenden sind die aus den je letzten sechs Werthen  $s_n$  bei jeder Beobachtungsreihe resultirenden Werthe von  $W$  verzeichnet. Wegen der schon wiederholt hervorgehobenen grösseren Einflüsse zufälliger Fehler bei den kleineren Elongationen sind die aus diesen letzteren abgeleiteten Werthe als weniger zuverlässig nicht mit in Betracht gezogen.

Den Werthen  $W$  sind für jede Reihe die beobachteten und berechneten Werthe des ersten Ausschlages  $x_0$  in Secunden beigelegt. Wie man sieht, sind diese Werthe nur bei einzelnen Reihen, bei welchen sich auch sonst in der Lage des Nullpunktes durch Aenderung der Richtung des Erdmagnetismus Abweichungen zeigten, voneinander verschieden, und dann auch meist unerheblich.

Bei der Ausführung der weitläufigen Rechnungen bin ich namentlich durch Hrn. Dr. Rudolf Overbeck mit grosser Hingebung und unermüdlicher Sorgfalt unterstützt worden; auch die Herren Carl, Cole und Dr. Wittstein haben sich an denselben betheiligt, wofür ich hiermit meinen besten Dank ausspreche.

### Widerstände.

#### Drahtrollen mit je 804 Windungen.

##### a) Inductor und Multiplier allein in der Schliessung.

Gewichte 2 cm vom Ende. Temperatur 5,65° C.

1.	10,0744	10,0861	10,0937	10,0904	10,0890	10,0903
2.	10,0753	10,0910	10,0968	10,0970	10,0669	10,0993
3.	10,0718	10,0785	10,0856	10,0920	10,0927	10,0966

Mittel  $W_k = 10,0887$ .

Die Werthe  $x_0$  sind:

	Reihe	1.	2.	3.
$x_0$	beob.	57,85	58,20	58,60
$x_0$	ber.	58,90	58,82	58,98

28\*

Gewichte 1,5 cm vom Ende. Temperatur 5,95° C.

1.	10,1028	10,0765	10,0831	10,0866	10,0886	10,0911
2.	10,0881	10,0912	10,0916	10,0879	10,0884	10,0904
3.	10,0954	10,1027	10,0875	10,0861	10,0907	10,0952
4.	10,0092	10,0818	10,0878	10,1021	10,1009	10,1028

Mittel  $W_k = 10,0916$ .Die Werthe  $x_0$  sind:

	Reihe 1.	2.	3.	4.
$x_0$ beob.	56,50	56,50	56,40	56,40
$x_0$ ber.	56,50	56,68	56,34	56,40

Gewichte 1 cm vom Ende. Temperatur 5,75° C.

1.	10,0893	10,0923	10,0958	10,0835	10,0843	10,0892
2.	10,0894	10,0926	10,0938	10,0941	10,0892	10,0893
3.	10,0804	10,0797	10,0782	10,0808	10,0867	10,0838
4.	10,0802	10,0871	10,0825	10,0757	10,0764	10,0802

Mittel  $W_k = 10,0850$ .Die Werthe  $x_0$  sind:

	Reihe 1.	2.	3.	4.
$x_0$ beob.	53,30	54,10	54,50	53,10
$x_0$ ber.	54,23	53,60	54,50	53,56

Gewichte am Ende. Temperatur 5,90° C.

1.	10,0925	10,0931	10,0879	10,0842	10,0881	10,0871
2.	10,0815	10,0798	10,0856	10,0835	10,0807	10,0819
3.	10,0803	10,0702	10,0705	10,0688	10,0706	10,0718
4.	10,0810	10,0839	10,0788	10,0796	10,0772	10,0748

Mittel  $W_k = 10,0809$ .Die Werthe  $x_0$  sind:

	Reihe 1.	2.	3.	4.
$x_0$ beob.	53,00	51,70	50,10	50,60
$x_0$ ber.	53,00	51,70	50,64	50,60

Gesamtmittel  $W_k = 10,0864$  bei 5,82° C.b) Inductor, Multiplicator und der Siemens'sche 10 Q.-E.  
Etalon in der Schliessung.

Gewichte 2 cm vom Ende. Temperatur 5,65° C.

1.	19,4666	19,4695	19,4594	19,4548	19,4756	19,4790
2.	19,4827	19,4887	19,4858	19,4734	19,4092	19,4827

Mittel  $W_{k+1} = 19,4756$ .Die Werthe  $x_0$  sind:

	Reihe 1.	2.
$x_0$ beob.	30,70	30,50
$x_0$ ber.	30,78	30,38



Gewichte 1,5 cm vom Ende. Temperatur 5,90° C.

1.	19,4162	19,4554	19,4546	19,4652	19,4595	19,4642
2.	19,4704	19,4699	19,4733	19,4779	19,4765	19,4681

Mittel  $W_{k+s} = 19,4666$ .

Die Werthe  $x_0$  sind:

	Reihe 1.	2.
$x_0$ beob.	29,50	28,50
$x_0$ ber.	29,29	28,70

Gewichte 1 cm vom Ende. Temperatur 5,75° C.

1.	19,4476	19,4586	19,4557	19,4581	19,4696	19,4743
2.	19,4366	19,4538	19,4577	19,4415	19,4247	19,4302
3.	19,4901	19,4610	19,4504	19,4665	19,4648	19,4739
4.	19,4737	19,4582	19,4717	19,4664	19,4676	19,4688

Mittel  $W_{k+s} = 19,4582$ .

Die Werthe  $x_0$  sind:

	Reihe 1.	2.	3.	4.
$x_0$ beob.	28,50	28,10	28,90	28,40
$x_0$ ber.	28,62	27,53	28,73	28,75

Gewichte am Ende. Temperatur 5,95° C.

1.	19,5086	19,4816	19,4585	19,4563	19,4658	19,4608
2.	19,4240	19,4376	19,4348	19,4357	19,4309	19,4326

Mittel  $W_{k+s} = 19,4523$ .

Die Werthe  $x_0$  sind:

	Reihe 1.	2.
$x_0$ beob.	25,40	26,50
$x_0$ ber.	26,02	26,63

Gesamtmittel  $W_{k+s} = 19,4626$  bei 5,80° C.

Da bei diesen Reihen die Rollen des Inductors und Galvanometers sich in ihren normalen Stellungen befanden, bedarf es für eine etwaige Abweichung hiervon keiner Correction.

2) Endresultat. Hieraus lässt sich das Verhältniss der Widerstände  $W_k$  der aus Inductor und Multiplier bestehenden Schliessung zu dem der 10 S.-E. direct ableiten.

Nach den Versuchen ist der Widerstand der Kette  $W_k = 10,0864$  bei 5,82°, also wegen des Temperaturcoefficienten des Kupferdrahtes (s. w. u.):

$$W_k = 10,0855 \text{ Ohm bei } 5,80^\circ$$

und der Widerstand der gleichzeitig die 10 S.-E. enthaltenden Schliessung:

$$W_{s+s} = 19,4626 \text{ Ohm bei } 5,80^\circ,$$

woraus folgt der Widerstand  $W_s$  der 10 S.-E.

$$W_s = 9,3771 \text{ Ohm.}$$

Nach den sehr sorgfältigen, unter gütiger Leitung des Hrn. Dr. O. Frölich im Laboratorium des Hrn. W. Siemens ausgeführten Bestimmungen ist die 10 S.-E. richtig bei  $16,9^\circ \text{ C.}$ , ihr Temperaturcoefficient für  $1^\circ$  gleich  $0,0301$ . Danach ist der Widerstand derselben Einheit gleich

$$9,9667 \text{ Q.-E. bei } 5,80^\circ, \text{ also}$$

$$1 \text{ Ohm} = 1,06286 \text{ Q.-E.}$$

Diese Bestimmung ist von vielen Nebenumständen frei, namentlich von dem Einfluss der Selbstinduction und des ziemlich grossen Temperaturcoefficienten des Widerstandes des verwendeten Kupferdrahtes.

#### VIII. Prüfung der 10 S.-Einheit.

Die vorherige Ohmbestimmung ist unter Voraussetzung der Richtigkeit der verwendeten 10 S.-Einheit ausgeführt. Die Prüfung derselben konnte kaum anderswo mit vortrefflichen Einrichtungen und mit grösserer Sorgfalt vorgenommen werden, als bei Hrn. W. Siemens. Dennoch habe ich der Vollständigkeit halber dieselbe noch einmal mit einer eigens dazu hergestellten Quecksilbereinheit verglichen.

Die hierzu verwendete Wheatstone'sche Brücke hat im wesentlichen die bereits in meiner Electricitätslehre Bd. I § 433 beschriebene Construction, bei welcher die Enden des Neusilbermessdrahtes durch einen 8 cm breiten, 1 cm dicken, an dem einen Ende durch einen schmalen Schlitz durchbrochenen Kupferstreifen miteinander verbunden sind. Neben dem Messdraht, einem 0,5 mm dicken, sorgfältig gezogenen Neusilberdraht trug ein auf Silber getheilter Millimetermaassstab von Pistor und Martins einen Schieber mit einem Nonius, welcher hundertel Millimeter abzulesen gestattete. An demselben war der durch eine Feder in die Höhe zu stellende Contact (vgl. l. c.) angebracht.

Die Verbindung mit den zu vergleichenden Widerständen geschah an dem einen Ende des Messdrahtes mittelst

einer Vorrichtung, welche zugleich in einfacher Weise die Graduirung des Rheostaten gestattete.

*A* und *E* (Fig. 14) sind die Enden des Kupferstreifens und des einen dicken Kupferstückes, in welches das eine Ende des Messdrahtes eingeschraubt ist. Vor demselben ist ein durch isolirende Querwände in vier Abtheilungen getheilter, überall dick mit geschmolzenem Schellack überzogener Kasten *B* von trockenem Buchsbaumholz aufgestellt, welcher mit einem, über jeder Abtheilung von drei Löchern  $\alpha$  bis  $\mu$  durchbohrten Deckel bedeckt ist. In die Löcher  $\epsilon$  und  $\zeta$  senken sich zwei 6 mm dicke, von *A* und *E* kommende, amalgamirte Kupferbügel.

Zur Graduirung des Messdrahtes wird neben der Brücke eine zweite einfachere Brücke (Fig. 15) aufgestellt, welche nicht getheilt zu sein braucht und aus einem zwischen zwei Wirbeln auf einem Holzbrett aufgespannten Neusilberdraht bestehen kann, dessen Enden durch dicke angelöthete und amalgamirte Kupferbügel mit den Löchern  $\lambda$  und  $\mu$  verbunden sind.<sup>1)</sup> Auf dem Neusilberdraht verschiebt sich eine Schneide *C* von Messing. Ausserdem sind an einem viereckigen Ebonitbrett *B* (Fig. 16) vier 6 mm dicke, unten amalgamirte Kupferfüsse *l*, *m*, *n*, *o* befestigt, welche in die in den Ecken eines Quadrats stehenden Löcher  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  hineinpassen. Die Füsse *l* und *m* sind oben durch ein dickes Kupferblech, *n* und *o* durch einen in einem Glase voll Terpentinöl befindlichen, zickzackförmig zusammengelegten, übersponnenen Neusilberdraht verbunden, dessen Widerstand etwa dem von 30—50 mm des Messdrahtes gleich ist. In die Löcher  $\iota$  und  $\kappa$  werden zwei mit den Polen einer Säule verbundene, amalgamirte, dicke Kupferdrähte eingesetzt.

Als Säule diente bei diesen, wie bei den folgenden Bestimmungen eine kreisrunde Noë'sche Thermosäule von 20 Elementen, deren Mitte nur so schwach durch eine kleine Weingeistflamme erwärmt wurde, dass die Contactstellen höchstens die Temperatur von 60° C. erreichten.

Zuerst wurde in das Loch  $\vartheta$  ein dicker amalgamirter

1) Bei den vorliegenden Versuchen wurde hierzu eine besser construirte Brücke verwendet. — Eine ähnliche Graduirungsmethode ist schon von Hrn. Carey Forster (Journ. of the Soc. of Electr. Engineers 1872. Wied. Ann. 26. p. 239. 1885) verwendet worden.

Kupferstab eingesenkt, und dieser, sowie der Contact *C* mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer verbunden. Der Einsatz *B* war so gestellt, dass die Neusilberspirale zwischen  $\gamma$  und  $\delta$ , der dicke Kupferbügel zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  lag; der Contact *G* der Messbrücke kann geöffnet bleiben. In den Schliessungskreis der Säule sowie in die das Galvanometer enthaltende Brückenleitung war ein Doppelschlüssel<sup>1)</sup> eingefügt, durch welchen zuerst der zweite, dann der erste dieser Zweige geschlossen wurde. Der Contact *C* der Hilfsbrücke wurde verstellt, bis die Nadel des Galvanometers bei der Schliessung auf Null stand. Dann wurde der Einsatz *B* um  $180^\circ$  gedreht, dass der Neusilberdraht zwischen  $\alpha$  und  $\beta$ , der Kupferbügel zwischen  $\gamma$  und  $\delta$  lag. Darauf wurde der Kupferstab aus  $\vartheta$  entfernt, dafür aber der Contact *G* der Messbrücke mit dem Galvanometer verbunden und verschoben, bis dasselbe auf Null einstand. Der Widerstand des Stückes des Messdrahtes von *G* bis zum Ende *E* und der Zuleitung bis zu  $\vartheta$  war dann dem des Neusilberdrahtes gleich. Wiederum wurde Einsatz *B* um  $180^\circ$  zurückgedreht, der Neusilberdraht dadurch zwischen  $\gamma$  und  $\delta$  eingefügt und der Contact *C* der Hilfsbrücke bis zur Nullstellung des Galvanometers verschoben. Durch Drehen des Einsatzes *B* wurde darauf der Neusilberdraht zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  gebracht und durch Verstellen des Contactes *G* das Galvanometer wieder auf Null eingestellt u. s. f.

Bei der Verwendung der Brücke zur Vergleichung zweier Widerstände  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  (Fig. 14) wurde die Hilfsbrücke entfernt. Dann wurden die Enden derselben mit dicken, amalgamirten Kupferbügeln verbunden, deren eine amalgamirte Enden dicht nebeneinander in einen dick mit Schellack lackirten Holztrog *D* mit dreifach durchbohrtem Deckel voll Quecksilber eintauchten. Dicht neben dieselben wurde ein dritter amalgamirter Kupferbügel *C* eingesenkt, welcher mit dem Galvanometer in Verbindung stand. Die an den anderen Enden der Widerstände  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  befestigten Bügel tauchten in die Löcher  $\lambda$  und  $\mu$ . In die Löcher  $\kappa$  und  $\iota$  wurden die von der Thermosäule kommenden Leitungen ein-

1) Vgl. G. Wiedemann, *Electricitätslehre* 1. p. 643. Fig. 213.

gesetzt, zwischen  $\alpha$  und  $\beta$ , sowie  $\gamma$  und  $\delta$ , dicke Kupferbügel, welche an den Brettern  $B$  und  $B^2$  (Fig. 17 und 18) befestigt waren und entweder direct  $\alpha$  mit  $\beta$  und  $\gamma$  mit  $\delta$ , oder gekreuzt  $\alpha$  mit  $\delta$  und  $\beta$  mit  $\gamma$  verbunden. Auch hier war in den von der Säule kommenden Theil der Leitung, sowie in die das Galvanometer enthaltende Brückenleitung der Doppelschlüssel eingesetzt, welcher beide schnell nacheinander schloss. Es war dies namentlich bei Einschaltung der Spiralen des Inductors und Galvanometers des grossen Apparates nöthig, um den Einfluss der Extraströme zu vermeiden.

Der Widerstand der dicken Kupferbügel an den Brettern  $B$  und  $B^2$  (Fig. 17 u. 18) war vollständig zu vernachlässigen. Bei der grossen Constanz der Temperatur im Beobachtungslocal waren auch die störenden Einflüsse etwaiger Aenderungen derselben beseitigt. Die verwendeten Ströme waren so schwach und wurden immer nur so kurze Zeit geschlossen, dass ihre erwärmende Wirkung ebenfalls ohne jede Bedeutung war.

Der Quecksilberwiderstand, mit welchem mittelst dieses Apparates die 10 S.-E. verglichen wurde, bestand aus zwei 7,9 cm hohen und 4,2 cm weiten Glasflaschen (Fig. 19) mit eingeschliffenen Glasstöpseln, welche seitlich Tubuli trugen, in die eine sorgfältig calibrierte Capillarröhre eingeschliffen war. Der Stöpsel der einen Flasche  $B$  war nicht durchbrochen, der der anderen  $A$  trug ein Rohr mit einem Schliff, an welchen der Hals einer dickwandigen Retorte  $R$  angesetzt war. An das Rohr war seitlich ein anderes Rohr  $C$  mit einem Hahn angeschmolzen. In die Retorte wurde möglichst reines Quecksilber gefüllt, welches aus reinem käuflichen Quecksilber durch Auflösen in reiner Salpetersäure, Abdampfen der filtrirten Lösung, Erhitzen des Rückstandes bis zur Bildung von Quecksilberoxyd in einer offenen Schale und Destillation des letzteren aus schwer schmelzbaren Verbrennungsröhren erhalten war. Das durch ein Lederfiltrum hindurch gepresste Quecksilber wurde in einer Weinhold'schen Pumpe nochmals im Vacuum destillirt. Nach dem Einbringen in die Retorte wurde der Apparat  $BAR$  wiederholt während mehrerer Tage sorgfältigst evacuirt und mit Luft, welche durch wasserfreie Phosphorsäure getrocknet war, gefüllt. Dann wurde nach erneutem Evacuiren das

Quecksilber in der Retorte zum Sieden erhitzt und nachher das Vacuum noch mehrere Tage unter wiederholtem Auspumpen erhalten, um alle an den Glaswänden anhaftenden Spuren von Gas zu entfernen. Hierauf wurde die Retorte im Schlift um  $180^\circ$  gedreht und so das Quecksilber in den Apparat eingebracht. Nach dem Oeffnen der Hähne wurden die Stöpsel entfernt und dafür nur lose schliessende, oben in Glasröhren endende Stöpsel (Fig. 20) eingesetzt, in welche 1 cm dicke Kupferstäbe eingekittet waren, die in dem Quecksilber der Gläser 0,2 cm dicke, 3,3 cm breite und 4 cm hohe, sehr sorgfältig amalgamirte Kupferplatten trugen. Dieselben verblieben nur während der Zeit der Messungen im Quecksilber. Die Kupferstäbe waren oben mit etwa 2 cm breiten Quecksilbernäpfen versehen, in welche 1 cm dicke, an den Enden sehr gut amalgamirte Kupferstangen mit ihrem einen Ende eingesenkt werden konnten, durch die die Verbindung mit den Löchern  $\lambda$  und  $\mu$ , sowie  $D_1$  und  $D_2$  hergestellt wurde. Der ganze Apparat wurde in einen langen Trog voll Petroleum gestellt, welcher aussen durch Eis gekühlt werden konnte. Das Petroleum wurde beständig umgerührt.

Die Länge des Capillarrohres wurde bestimmt, indem über die abgerundeten Enden desselben zwei Messingröhren mit seitlichen Druckschrauben geschoben wurden, welche an zwei diametral gegenüberliegenden Stellen Ringe zur Befestigung von Schlingen von Seidenschnüren trugen. Mittelst der einen derselben wurde die Röhre vertical aufgehängt, die andere durch ein Gewicht belastet. Die Länge wurde dann an einem Kathetometer aus der Werkstatt der Société Genevoise pour la construction d'appareils de précision abgelesen. Dieselbe betrug 103,398 cm bei  $5,6^\circ \text{C}$ . — Die Calibrirung des Rohres geschah mittelst einer Theilmaschine von Lingke in Freiburg in bekannter Weise durch Messung der Länge eines in demselben verschobenen Quecksilberfadens. Die Abweichungen von der Cylinderform waren relativ nicht erheblich.

Zur Bestimmung des Volumens der Röhre wurde das eine Glasgefäß (Fig. 19) von derselben über einer Porzellanschale abgezogen und während des Ausflusses des Quecksilbers aus der Röhre das freie Ende mittelst einer mit

einem dünnen Kautschuküberzug bedeckten, gegengedrückten Eisenplatte geschlossen. Dann wurde das eben geschlossene Ende nach unten gesenkt, das zweite Quecksilbergefäß entfernt und das andere Ende der Röhre in gleicher Weise geschlossen. Nach Abstreifung aller etwa noch seitlich haftender Quecksilbertröpfchen wurde die Röhre über einem Platintiegel geöffnet und sämtliches Quecksilber hinausgelassen. Das Gewicht wurde nach der Borda'schen Methode mit Hilfe eines Normalgewichtssatzes von Platin ermittelt. Nach den erforderlichen Correctionen für den Gewichtsverlust in der Luft war das Gewicht bei  $22^{\circ}$  C. gleich 9,6928 g, das Volumen bei derselben Temperatur gleich 0,715 693 ccm. Mit Berücksichtigung des (cubischen) Ausdehnungscoefficienten des Glases (0,024), ist das Volumen bei  $1,0^{\circ}$  C. (bei welcher Temperatur die Vergleichung des Widerstandes vorgenommen wurde) gleich

$$0,715\,333\text{ ccm,}$$

der mittlere Querschnitt gleich

$$0,672\,318\text{ qmm,}$$

und der für diese Dimensionen und für die Temperatur des Quecksilbers gleich  $0^{\circ}$  berechnete Widerstand in Quecksilber-Einheiten gleich 1,58225, wobei zunächst die Röhre als cylindrisch angenommen ist.

Mit Berücksichtigung der Calibrirung der Röhre wurde dieselbe in eine Anzahl (10) Abtheilungen von der Form abgestumpfter Kegel getheilt, welche sich aus der graphischen Verzeichnung der Länge der Röhre als Abscissenaxe und der Radien der einzelnen Stellen als Ordinaten ergeben hatten. Der Widerstand der abgestumpften Kegel wurde einzeln berechnet und summirt. Dadurch erhöht sich der Gesamtwiderstand der Röhre auf 1,582 600 Q.-E. bei  $0^{\circ}$ .

Hierzu kommt noch der Widerstand an den Ein- und Austrittsstellen von der Röhre zu den Zuleitungsgefäßen, welcher nach Lord Rayleigh gleich dem einer Quecksilbersäule vom Querschnitt der Röhre und einer Länge gleich 0,82 ihres Radius gesetzt werden kann. Danach wird der Widerstand bei  $0^{\circ}$  gleich 1,58368. Mit Berücksichtigung des



Temperaturcoefficienten des Widerstandes des Quecksilbers, 0,0869 nach Lenz, wird der Widerstand bei 1,00° gleich 1,58506 Q.-E.

Bei der Vergleichung dieses Normalwiderstandes  $W_n$  mit dem  $W_1$  einer Siemens'schen (1) Einheit ergab sich im Mittel aus vielen Versuchen, welche um nicht mehr als 0,1 mm bei den einzelnen Einstellungen voneinander abwichen, während die Temperatur der Siemens'schen Einheit 5,60° C. betrug:

	uncorrigirt:	corrigirt:
$W_n : W_1$	691,20 : 435,10	1100,08 : 691,80

also:

$$W_1 = 0,996\,423 \text{ Q.-E.}$$

Nach den Bestimmungen im Laboratorium des Hrn. Siemens ist die 1 S.-E. richtig bei 15,5°, der Temperaturcoefficient 0,0340. Danach berechnet sich der Widerstand bei 5,6° zu 0,996 651.

Die Differenz zwischen dem direct bestimmten und aus den letzterwähnten Versuchen hervorgehenden Widerstand beträgt also nur 0,032, war also jedenfalls weit ausserhalb der von der Pariser Conferenz verlangten Genauigkeit (1/1000).

Mit der so geprüften 1 S.-E. wurde der bei den Hauptversuchen verwendete 10 S.-Etalon verglichen, indem erst die 1 S.-E. ( $I$ ) mit einer etwa aus dem Jahre 1860 stammenden alten 1 S.-E. ( $I_a$ ) (in schwarzer Holzbüchse), dann der Widerstand beider, durch tiefe Quecksilbernäpfe hintereinander verbundenen Einheiten mit denen zweier, aus übersponnenem und in zwei Hälften übereinander gelegten Neusilberdraht hergestellten Etalons  $II_a$  und  $II_b$  von annähernd 2 Q.-E. Widerstand in Vergleich gestellt wurde. Die hintereinander combinirten Etalons  $I + II_a + II_b$  wurden mit zwei ebenso hergestellten, nahe 5 Q.-E. entsprechenden Etalons  $V_a$  und  $V_b$  verglichen, und letztere hintereinander verbunden mit dem 10 S.-Etalon. Ausserdem wurden mannigfache Zwischenvergleichungen der verschiedenartig combinirten Etalons, z. B.  $II_a$  mit  $II_b$ ,  $V_a$  mit  $V_b$  vorgenommen, welche die directen Bestimmungen vollkommen bestätigten. Alle Versuche wurden bei 9,91° C. angestellt. Wir führen nur die directen Vergleichen an, bei denen jede Zahl das Mittel aus vier Einzelbestimmungen ist, die je nur um 0,1 mm unter sich

abwichen. Der Messdraht ist ein anderer, als bei den früheren Versuchen.

1. Vergleichung der Siemens'schen (1) Einheit  $I$  mit der alten Einheit  $I_a$ :

	uncorrigirt	corrigirt	
$I_a : I$	564,46 : 564,16	566,11 : 565,81	$I_a = 1,0,53 I$

2. Vergleichung des Etalons  $II_a$  mit  $I + I_a$ :

	uncorrigirt	corrigirt	
$II_a : (I + I_a)$	566,15 : 562,36	567,80 : 564,01	$II_a = 2,01397 I$

3. Vergleichung des Etalons  $II_b$  mit  $I + I_a$ :

	uncorrigirt	corrigirt	
$II_b : (I + I_a)$	567,76 : 560,75	569,41 : 562,35	$II_b = 2,02565 I$

4. Vergleichung des Etalons  $V_a$  mit  $I + II_a + II_b$ :

	uncorrigirt	corrigirt	
$V_a : (I + II_a + II_b)$	558,18 : 570,50	559,78 : 572,15	$V_a = 4,93066 I$

5. Vergleichung des Etalons  $V_b$  mit  $I + II_a + II_b$ :

	uncorrigirt	corrigirt	
$V_b : (I + II_a + II_b)$	565,23 : 563,60	566,88 : 565,25	$V_b = 5,05415 I$

6. Vergleichung des 10 S.-Etalons mit  $V_a + V_b$ :

	uncorrigirt	corrigirt	
10 S. : ( $V_a + V_b$ )	564,87 : 563,90	566,52 : 565,55	10 S.-E. = 1,0,20 $I$ bei 9,90° C.

Die nach der Bestimmung im Siemens'schen Laboratorium bei 15,5° richtige  $I$  S.-E. hat den Temperaturcoefficienten 0,0,340. Danach berechnet sich der Widerstand bei 9,90° C. gleich 0,99757 Q.-E. Infolge davon wird der Widerstand der 10 S.-E., deren Temperaturcoefficient nach den oben erwähnten Bestimmungen gleich 0,0,301 ist, bei 16,9°, bei welcher Temperatur er nach ebendenselben richtig sein soll, gleich

$$10,0011.$$

Die Uebereinstimmung ist also sehr befriedigend.<sup>1)</sup>

1) Nach diesen Bestimmungen hatte sich die alte Siemens'sche Einheit während etwa 21 Jahren nur um 0,002 ihres Werthes geändert.

IX. Vergleichung der 10 S.-E. mit der aus Inductor und Multiplicator bestehenden Schliessung mittelst der Wheatstone'schen Brücke.

Zu dieser Vergleichung bedurfte es noch der Bestimmung des Temperaturcoëfficienten des auf die Rollen gewundenen Kupferdrahtes. Zwei etwa 10 m lange Stücke  $r_1$  und  $r_2$  des Drahtes wurden sorgfältig mit Schellackfirniss überzogen und in hin- und hergehenden Windungen in zwei mit Petroleum gefüllte Glaskästen von 50 cm Länge, 6 cm Breite und 15 cm Höhe gelegt. Ihre einen Enden wurden durch dicke Kupferbügel mit den Löchern  $\lambda$  und  $\mu$ , ihre anderen Enden durch ebenso dicke Bügel mit den Löchern  $D_1$  und  $D_2$  (Fig. 14) verbunden.

Der eine Kasten mit dem Drahtstück  $r_1$  blieb auf der Temperatur der Umgebung, der andere war auf  $35^\circ$  erwärmt und erkaltete unter beständigem Umrühren des Petroleums sehr langsam.

So ergab sich u. A. das Verhältniss  $r_1 : r_2$  der Widerstände:

Temperatur		$r_1/r_2$	$r_1/r_2$
$r_1$	$r_2$	uncorrigirt	corrigirt
4,20	31,5	535,25 : 590,50	532,35 : 587,60
4,40	29,25	538,45 : 589,20	535,55 : 586,30
4,60	27,55	539,60 : 586,90	536,70 : 584,00
5,05	19,70	548,75 : 577,85	545,85 : 574,95
5,21	18,20	550,40 : 577,50	547,50 : 574,60

Die uncorrigirten Werthe von  $r_1$  und  $r_2$  entsprechen den directen Ablesungen, die corrigirten den Resultaten nach der Correction derselben infolge der Graduirung der Rheostaten.

Hieraus und aus anderen wiederholten Bestimmungen ergibt sich die Zunahme des Widerstandes des Kupferdrahtes für  $1^\circ$  C. gleich 0,00429.

Schliesslich wurde der Widerstand der aus Inductor und Multiplicator bestehenden Kette mit dem des 10 S.-Etalons verglichen, indem dieselben an Stelle der Widerstände  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  Fig. 14 in den Brückenapparat eingeschaltet wurden. Die Schliessung der Leitungen durch den Doppelschlüssel durfte nicht allzu schnell geschehen, damit vor der endlichen

Verbindung mit dem Galvanometer die Extraströme in den Spiralen abgelaufen waren.

Auch wurde die Rolle des Inductors so gedreht, dass durch die vereinte Wirkung des Stromes in ihr und in der Multiplicatorrolle der Magnetspiegel des Galvanometers nicht abgelenkt wurde.

Von den wiederholten Vergleichen dieser Art, welche alle bis auf 1/5000 miteinander übereinstimmende Resultate gaben, erwähne ich beispielsweise nur die folgenden Verhältnisse des Widerstandes der 10 S.-E. zum Widerstand der Kette direct beobachtet:

$$r_1 : r_2 = 544,00 : 584,975$$

bei 5,95° C., welches Verhältniss bei der Correction in Folge der Graduirung des Messdrahtes sich umwandelt in:

$$r_{1(c)} : r_{2(c)} = 541,10 : 582,075.$$

Der Widerstand der Kette war gefunden gleich 10,0864 bei 5,82°, also mit Berücksichtigung des Temperaturcoefficienten des Kupferdrahtes gleich 10,0919 bei 5,95°. Der Widerstand der 10 S.-E. ist bei 5,95° gleich 0,96715 S.-E.; also verhält sich:

$$10,0919 \Omega : 0,96715 \text{ S.-E.} = 582,075 : 541,10.$$

Demnach ist:

$$1 \text{ Ohm} = 1,06243 \text{ Quecksilbereinheiten.}$$

Das Mittel aus dieser Bestimmung und der p. 438 angegebenen (1 Ohm = 1,06286 Q.-E.) ist demnach:

$$1 \text{ Ohm} = 1,06265 \text{ m/qmm Hg von } 0^\circ.^1)$$

1) Von den mit den älteren Rollen erhaltenen Resultaten führen wir hier nur zwei ohne und zwei mit Einschaltung der 10 S.-E. erhaltene, zum Theil nicht in der früheren Abhandlung erwähnte Beobachtungsreihen an, welche unmittelbar hintereinander bei einer fast gleichen Temperatur von 6° C. (in nächster Nähe des Inductors und Multiplicators) ange stellt waren.

Abstand der Scala vom Spiegel nach der Correction wegen der Dicke des Spiegels und des Deckglases 432,627 cm.

a) Inductor und Multiplicator allein in der Schliessung, Gewichte 20 cm vom Ende, Temperatur 5,80—6,20, im Mittel 6° C.

Torsionsbeobachtungen:

Stellung des Torsionskreises $\psi$	-40	-10	+50	+90
Scalentheil $\varphi$	-86,5	-192,8	+107,4	+198,8.

Hieraus und aus weiteren Beobachtungen folgt:  $1 + \zeta = 1,01455$ .

Schwingungsbeobachtungen: Nullpunkt 597,8—598,5.

Elongationen:

62	68,9	76,2	84	90,8	98,6	106	112,9	120
1141	1133,5	1126,2	1118,8	1111,3	1104,2	1097,2	1090,2	1083,5.

Daraus folgt:  $\lambda = 0,0071083$  ( $\log br = 0,0030807$ ).

Schwingungsdauer:  $T_g = 54,96''$ ,  $T_i = 55,28''$ .

Inductionsbeobachtungen:

0 = 397,8		0 = 601,9		0 = 598,3		0 = 601,3	
541	714	659,8	483,9	540,1	714,2	661,1	484
425	830,2	775,2	569,7	424,6	829,1	773	569,9
312	943,9	889,6	256,6	311	942,6	889,8	266,9
199,4	1056	1002,2	144	198,2	1054,9	1002,2	144,8
87,3	1167,5	1113,5	83	86	1165,9	1113,8	83,6

Daraus folgen die Widerstände:

1.	9,88176	9,88666	9,89818	9,89286	9,89051	9,88976
2.	—	9,89089	9,88989	9,87516	9,88456	9,89142
3.	9,89680	9,93158	9,92702	9,92153	9,92116	9,92679
4.	9,91183	9,91625	9,91966	9,91973	9,91496	9,91876

Mittel  $W_k$  9,90301.

Die Werthe  $x_0$  sind:

	Reihe 1	2	3	4
$x_0$ beob.	56,80	57,90	58,20	59,80
$x_0$ ber.	57,58	57,65	58,78	58,95.

b) Inductor, Multiplier und 10 S.-E. im Schliessungskreise, Gewicht 20 mm am Ende, Temperatur im Mittel 6° C.

Schwingungsbeobachtungen: Nullpunkt 604,6—603,6.

Elongationen:

1158	1150,7	1143	1135,2	1128	1120	1113	1106,6	1098,6	1091,6
54,9	62,1	70	77	84,1	91,1	98,9	105,7	113	119,4

Daraus folgt:  $\lambda = 0,0069906$  ( $\log br = 0,0030360$ ).

Schwingungsdauer:  $T_g = 54,96$  Sec.,  $T_i = 55,28$  Sec.

Inductionsbeobachtungen:

1.	19,2809	19,2883	19,2992	19,2865	19,2912	19,2732
2.	19,2858	19,2809	19,2796	19,2885	19,2787	19,2729

Mittel  $W_{k+s}$  19,2826.

Die Werthe  $x_0$  sind:

	Reihe 1	2
$x_0$ beob.	29,15	29,95
$x_0$ ber.	29,15	29,95.

Bei diesen Reihen mit den früheren Windungen ist ausser den sonstigen Correcturen noch eine solche für die nicht ganz richtige Orientirung der Rollen gegen den magnetischen Meridian eingeführt. Die Abweichung von der Normalstellung betrug für den Inductor 1° 23', für den Multiplier 2° 0' 16'' (vgl. d. frühere Abhandlung). Bei den im

Text angeführten neueren Reihen waren beide Rollen richtig eingestellt. Der Widerstand der 10 S.-E. beträgt bei  $6^{\circ}\text{C}$ . 9,9674 Q.-E. Nach Abzug des Widerstandes  $W_k$  der aus Inductor und Multiplicator bestehenden Schliessung von dem Widerstand  $W_{k+s}$  derselben Schliessung mit Einschluss der 10 S.-E. ist der Widerstand der S.-E. bei  $6^{\circ}$ :

$$W_s = 19,2826 - 9,9030 = 0,3796 \Omega.$$

Demnach ist:

$$1 \text{ Ohm} = 1,06267 \text{ Quecksilbereinheiten.}$$

Bei Vergleichung mittelst der Wheatstone'schen Brücke verhielt sich bei  $5,95^{\circ}$  der Widerstand des 10 S.-Etalons zum Widerstand der Kette nach der Graduirung des Messdrahtes:

$$W_s : W_k = 544,05 : 574,10.$$

Der Widerstand des 10 S.-Etalons ist aber bei  $5,95^{\circ}$  gleich 9,9672 Q.-E., der der Kette in Berücksichtigung des Temperaturcoefficienten des Kupferdrahtes gleich 9,90087  $\Omega$ , also ist:

$$1 \text{ Ohm} = 1,06229 \text{ Quecksilbereinheiten.}$$

Im Mittel ist also hiernach:

$$1 \text{ Ohm} = 1,06248 \text{ Quecksilbereinheiten,}$$

ein Werth, welcher mit dem durch die Reihen mit den neugewundenen Rollen erhaltenen 1,06265 gut übereinstimmt.

Leipzig, im Januar 1891.

## VI. *Beobachtungen über Electrolyse;* *von Ferdinand Braun.*

(Aus den Sitzungsber. der Kgl. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin vom  
20. Nov. 1890; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Erste Mittheilung.)

1. Im Verfolg von Versuchen, deren Deutung auf Schwierigkeiten führte, kam mir eine Beobachtung in Erinnerung, welche Grotthuss ganz gelegentlich gemacht und in Gilbert's Annalen<sup>1)</sup> vom Jahre 1819 beschrieben hat. Das Wesentliche seiner Erfahrung ist das Folgende: Grotthuss hatte in der Absicht, Jodwasserstoff zu bereiten, eine unten zugeschmolzene, ziemlich dicke Glasröhre mit einer alkoholischen Jodlösung gefüllt und mit ihrem unteren geschlossenen Ende in ein Kelchglas voll Wasser gestellt. Die Pole einer 100paarigen Volta'schen Batterie tauchten je in eine der beiden Flüssigkeiten, und beide sollten später durch angefeuchtete Asbestfäden leitend verbunden werden. Nach einigen Stunden bemerkte er, dass in der Jodlösung schon Wirkung stattgefunden hatte, ohne dass die Communication gemacht war. Bei näherer Untersuchung fand sich ein sehr feiner Riss am unteren Ende der Röhre, „durch den aber ohne Mitwirkung des Galvanismus die Flüssigkeit nicht herauszudringen vermochte“.

„Er reinigte nun“ um mit seinen eigenen Worten fortzufahren, „den Apparat, füllte die Röhre und das Kelchglas zum Theil mit einer Auflösung von Silbersalpeterkrystallen in Wasser, und stellte die Röhre, wie vorher, in das Kelchglas. Als darauf der positive Pol mit der Flüssigkeit des Kelchglases und der negative Pol mit der Flüssigkeit der Röhre in Verbindung gesetzt wurde, bemerkte er Folgendes. Am positiven Pol bildete sich graphitfarbiges Silber-Hyperoxyd, welches sich fest und in krystallinischer tetraedrischer Gestalt am Platindraht anlegte. Am äusseren Riss der Röhre schlug sich reines, sehr weisses blätterförmiges Silber

1) Grotthuss, Gilbert's Ann. 61. p. 65 ff. 1819.



metallisch nieder. Der innere Riss gab nur Gas, das ohne Zweifel Sauerstoffgas war, und der negative Pol (gleichfalls Platindraht) hatte sich, so wie der äussere Riss, mit metallischem, dendritisch geordnetem Silber belegt“. Grotthuss schliesst aus dem Versuch, dass „diese höchst dünne, zwischen den Glasflächen eingepresste Wasserschicht sich wie ein fester Leiter, oder vielmehr wie ein edles Metall verhalte“.

Wenn aber, wie nach den Angaben des Verfassers zu vermuthen ist, trotz der Reinigung in dem feinen Riss Jodlösung blieb, so wird sich in dem Spalt ein Niederschlag von Jodsilber gebildet haben. Jodsilber leitet bekanntlich die Electricität, und zwar electrolytisch. Wenn nun die aus der Lösung dem Jodsilber zugeführten Ionen sich vollständig mit denen des Jodsilbers austauschten, so könnte höchstens eine Verschiebung der ganzen Jodsilberschicht eintreten. Findet aber — und das ist ja fast die Regel — der Austausch nicht vollständig statt, so lässt sich eine Abscheidung von Silber wohl denken. Ist aber eine kleine Menge Metall entstanden, so ist auch ein Weiterwachsen desselben erklärlich. Es braucht an der einen Seite des Silbers nur eine dünne Schicht des metallisch leitenden Superoxydes zu entstehen, so kann sich von ihm aus Sauerstoff entwickeln, während an der anderen Seite sich neues Metall ansetzt. Diese Sauerstoffentwicklung beobachtete auch Grotthuss thatsächlich an den zu Anfang des Versuches gebildeten Superoxydschichten der Platinanode.

2. Ich möchte glauben, dass die Grotthuss'sche Beobachtung meist in dieser Weise gedeutet worden sei. Wenigstens habe ich sie früher so aufgefasst. Es schien mir aber jetzt wahrscheinlich, dass der Versuch auch unter reinen Bedingungen gelingen möchte. Als ich in die etwa 1 mm starke Wand eines unten zugeschmolzenen Glasröhrchens einen feinen Riss gemacht, das Röhrchen innen und aussen mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Silbernitrat umgeben und den Strom von fünf Accumulatoren in der Richtung von aussen nach innen etwa eine Stunde lang hatte hindurchfliessen lassen, fand ich thatsächlich auf der äusseren Seite den Riss mit fest anhaftenden Silberstücken umgeben, während innen ein continuirlicher Strom von

feinen Gasbläschen aufstieg. Die Nadel eines in den Stromkreis eingeschalteten Multiplicators war dabei in fortwährenden Schwankungen begriffen.

3. Silbersalze werden, namentlich im Licht, leicht durch organische Substanzen reducirt. Eine, selbst dem bewaffneten Auge vielleicht unsichtbare Quantität metallischen Silbers, die sich im oder am Spalt abgeschieden hat, kann, ja muss sogar nach dem oben mitgetheilten Verhalten des Silbers weiter wachsen. Die Beobachtung hätte daher, eine solche Anregung zur Metallbildung zugegeben, kein weiteres Interesse. Ist die Metallabscheidung aber nicht durch diese Eigenschaft der Silbersalze bedingt, so wird man annehmen müssen, dass die Erscheinung allgemeiner Natur sei. Die Versuche, welche ich in der damit gegebenen Richtung anstellte, schienen aber diese Auffassung nicht zu unterstützen. Eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol zeigte nicht das Verhalten des Silbernitrats. Da die Natur der Säure möglicherweise eine Bedeutung haben könnte, so wurde Kupfernitrat versucht, gleichfalls ohne Erfolg. Ebenso wenig zeigte sich eine Wirkung bei Salpetersäure und Chlorkaliumlösung. Als der Lösung von Silbernitrat etwas Salpetersäure zugefügt wurde, in der Absicht, die freiwillige Reduction zu verhindern, war auch keine electricische Wirkung mehr zu beobachten. Natürlich rechnete man dabei nicht auf ein Ausfallen von Metall, sondern auf das Sichtbarwerden einer Gasentwicklung durch secundäre Umsetzung. Das negative Ion schien danach nicht frei zu werden, wenn nicht gleichzeitig das positive sich metallisch ausscheiden konnte, was gegen unsere sonstigen electrolytischen Erfahrungen geht. Auch aus einer gesättigten, aber nicht angesäuerten Lösung von Silbersulfat schied sich kein Metall aus.

4. Schwefelsaures Silber löst sich nur zu etwa 1 Proc. in Wasser. Es könnte die Concentration von Einfluss sein. In der That, als ich eine verdünntere Lösung von Silbernitrat dem Versuch unterwarf, schieden 12 Accumulatoren in 2 Stunden keine bemerkbare Silbermenge aus. Mit dem Strom von 20 Elementen war aber sofort die Wirkung wieder da. Demnach scheint es, als ob jeder Concentration eine gewisse Stromstärke zugehöre, unterhalb deren keine Zersetzung eintritt.

5. Ehe man aber darauf näher einging, schien es mir förderlicher, unter Benutzung der gewonnenen Erfahrung weitere Metallsalze zu prüfen. Ich griff zunächst nach den Salzen des dem Silber chemisch analogen Bleies. Eine ziemlich concentrirte Lösung von Bleiacetat gab in der That bei mehreren Versuchen deutliche Schüppchen von Blei, welche aber bald abfielen, sodass eine irgend auffällige Krystallisation nicht zu erreichen war. Sie schienen mir vom Spalt weggestossen zu werden, als ob sich zuerst eine Verbindung gebildet hätte, welche wieder von selber zerfällt.

6. Silber und Blei bilden metallisch leitende Superoxyde; beide absorbiren auch in beträchtlicher Menge Wasserstoff. Erwägungen, die ich hier bei Seite lasse, legten den Gedanken nahe, dass Metalle, welche die eine oder andere Eigenschaft besitzen, ausschliesslich oder wenigstens besonders stark die gesuchte Erscheinung zeigen möchten. Aber weder Wismuthchlorid, noch Wismuth in alkalisch weinsaurer Lösung, welche die bekannten prachtvollen Superoxydschichten bildet<sup>1)</sup>, ergaben ein Resultat. Auch das hierher gehörige Mangansulfat wurde vergeblich versucht. Die Fähigkeit, Superoxyde zu bilden, scheint daher nicht maassgebend zu sein. — Aber die Eigenschaft Wasserstoff zu absorbiren? In der That, als eine gesättigte Lösung von Palladiumnitrat verwendet wurde, bedeckten bald eine Menge spießförmiger Krystalle den Spalt. Palladiumnitrat ist ein Körper, welcher auch in gesättigter Lösung einer lange Zeit fortschreitenden Spaltung in basisches Salz unterliegt. Die Wände von Glasgefässen, in denen eine solche Lösung steht, bedecken sich bald mit einer glänzenden Haut, deren Aussehen den Verdacht eines metallischen Ueberzuges nahelegt, und somit will der Versuch nichts beweisen. — Goldchlorid, eine stabilere Verbindung, zeigte in etwa fünfprocentiger Lösung nach kurzer Zeit auf der einen Seite des Spaltes Wülste von metallischem Gold, während auf der anderen Seite Gasblasen aufstiegen. Durchsetzte der Spalt das vertical gestellte Röhrchen theilweise in horizontaler Richtung, so konnte man den Spalt durch Zug am Röhrchen erweitern, ohne dass die

1) Wernicke, Pogg. Ann. 139. p. 132ff. 1870; 141. p. 109ff. 1870.

Gasentwicklung aufhörte. Bei Zusammendrücken schien sie stärker zu werden. Der Verdacht, dass Wasserstoff, der von der Kathode aus in die Lösung gelangt, zuerst chemisch Gold niederschlägt, war aber zu nahe gelegen, als dass der Versuch beweiskräftig erschien. Dieser Verdacht wurde noch dringender, als in einer zehnprocentigen Lösung des viel weniger leicht reducirbaren Platinchlorides keine Metallfällung am Spalt beobachtet wurde. Dies schien auch gegen einen Zusammenhang mit dem Vermögen, Wasserstoff zu occludiren, zu sprechen. Aber die Concentration oder die Stromstärke konnte nicht passend gewesen sein. Ich ging daher weiter: eine gesättigte Lösung des sehr leicht löslichen Cobaltnitrates gab wirklich nach längerem Stromdurchgang auf der einen Spaltseite warzenförmige, sehr feste Bröckchen metallischen Cobalts. Mit diesem Resultat schienen mir zum ersten Male alle Bedenken, welche ich gegen die anderen Versuche hatte, beseitigt. Aber die Lösung ist so wenig durchsichtig, dass man den Vorgang nicht verfolgen kann. — Mit Nickelsulfat, Nickelammonsulfat und mit Lösungen des sehr leicht löslichen Nickelchlorürs konnte ich keine Metallabscheidung erzielen. — Diese Verschiedenheit von Nickel und Cobalt ist auffallend. Dennoch versuchte ich Eisensalze. Bei Eisenchlorid war Metallabscheidung nicht zu erwarten, sondern nur Gasentwicklung einerseits, Entfärbung durch Chlorürbildung andererseits. Der Versuch war ohne Erfolg. Dagegen lieferte eine gesättigte, frisch hergestellte Lösung von Ferrosulfat auf der einen Spaltseite einen unzweifelhaften, festhaftenden Belag mit metallischem Eisen; auf der anderen Spaltseite entwickelten sich anfangs keine Gasbläschen, jedenfalls weil sie in der Lösung für chemische Processe verbraucht wurden. Nach einiger Zeit trat aber auch Gasentwicklung ein.

Erst damit schienen mir alle Bedenken erledigt; weder Wasserstoff, welcher von der Kathode diffundirt, kann hier Metall ausscheiden, noch kann Sauerstoff, der von der Anode stammt, eine metallisch leitende Verbindung am oder im Spalt erzeugen. Den Versuchen mit Silbernitrat darf man nun auch mehr Vertrauen entgegenbringen. Ich überzeugte mich nochmals, dass Silbernitrat die Erscheinung gibt, auch

unter Bedingungen, wo nicht wohl von den Electroden aus Wasserstoff oder Sauerstoff zum Spalt gelangen konnte.

Stellt man die positiven Ergebnisse der Versuche zusammen, so wären es diese:

1) Silbernitrat; Bleiacetat, Bleinitrat; Goldchlorid; Cobaltnitrat; Palladiumnitrat; Eisensulfat zeigen die Erscheinung.

2) Es existirt für jede Concentration (und Spaltdimension) eine gewisse Stromstärke, welche erreicht sein muss, ehe Metallabscheidung eintritt; z. B. wurden hindurchgeführt durch eine gesättigte Lösung von Eisensulfat:

						Intens.	Resultat
von 10 Acc.	während	20'	die relat. El-Menge	2640	132		keine Wirkung
" 15 "	" "	8'	" "	1760	217	" "	" "
" 21 "	" "	3/4 "	" "	270	360	Gas am Spalt	" "
" 21 "	" "	8'	" "	780	260	Gas und Metall	am Spalt.

Die Stromdichte, für welche Zersetzung eintritt, will ich *Grenzdichte* nennen.

7. Diese letztere Erkenntniss legt den Gedanken nahe, zunächst durch starke Ströme, wenn auch von nur kurzer Dauer, eine Metallabscheidung einzuleiten, um sie dann durch schwache Ströme weiter zu entwickeln. Man sollte zu dem Ende den Primärstrom eines Inductionsapparates schnell abfallen und langsam ansteigen lassen, und die so erzeugten Inductionsströme durch den Spalt schicken. Das Inductorium erfüllt diese Bedingung bekanntlich von selber, wenn auch nicht so vollkommen, wie für unsere Zwecke wohl wünschenswerth ist. Immerhin schienen mir einige Versuche in dieser einfachen Form von Interesse. Als man die secundäre Spule eines mittelgrossen Apparates durch einige Flüssigkeiten sich entladen liess, schossen bei den Lösungen von Silbernitrat und Bleiacetat sofort nach beiden Seiten des Spaltes Gasblasen, gemeinschaftlich mit stark erwärmten Flüssigkeitsschichten heraus; im Spalte bildeten sich Fanken. Auch hatte sich im Riss etwas Blei und, wie es schien, auch etwas Silber abgelagert. Mit Kupfersulfat, Schwefelsäure, Zinksulfat, Chlorkaliumlösung, welche durch den constanten Strom nicht zerlegt wurden, gab auch der Inductionsstrom nichts Bemerkenswerthes. Möglicherweise liefert daher das Verhalten im inducirten Kreise ein bequemes Verfahren, die

im Spalt zerlegbaren Körper zu erkennen. Doch sind die Verhältnisse zu complicirt, um schon jetzt nach dieser Richtung weiter zu gehen.

8. Ich wende mich daher wieder zu den einfacheren Erscheinungen zurück. Betrachtet man den Glasspalt, während ein zur Zersetzung ausreichender Strom hindurchgeht, genauer, so erkennt man schon mit blossem Auge, besser bei schwacher Vergrösserung, wie der Spalt pulsirt. Bei stärkeren Strömen tritt ein knatternder, oft durch das ganze Zimmer hörbarer Ton auf. Man beobachtet, dass im Spalt sich Gasbläschen bilden, welche in Form einer Schlangenlinie sich durch den engen Raum hindurchwinden, den Spalt auseinanderreiben, auf der einen Seite entweichen und ihn dann wieder zusammenfallen lassen, um einer neuen Gaschicht Platz zu machen. Ich habe aber nicht erkennen können, dass die Richtung, in welcher die Gasblasen wandern, in einer directen Beziehung zur Stromrichtung stünde. Es scheint mir vielmehr, wenn ich alles Beobachtete zusammenfasse, als ob die Bewegungsrichtung der Bläschen bestimmt sei: 1. durch die hydrostatische Druckdifferenz. Macht man die Flüssigkeitssäule im Rohre höher, so erscheinen mehr Bläschen ausserhalb des Spaltes; und 2. durch die electriche Fortführung der ganzen Flüssigkeitsmasse durch den Spalt hindurch. Dass die Bläschen am freien Spaltrande sich oft längs desselben in die Höhe begeben, ist natürlich. Sie erscheinen aber wohl auch an Stellen, welche tiefer gelegen sind, als der auf der anderen Seite befindliche Ort der Metallabscheidung. Sie werden durch den Capillardruck, da sie wie flachgepresste Tropfen im Spalt liegen, nach den breitesten Stellen hingedrückt. — Dass das Metall etwa auf der einen Seite, das Gas auf der anderen Seite des Spaltes entstehe, möchte ich nicht glauben.

Auch Säurelösungen ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), desgleichen Lösungen von Alkalisalzen zeigen bei grossen Stromdichten Pulsiren des Spaltes und Gasabscheidung. Wenn ich auch für den Augenblick eine sichere Entscheidung noch nicht geben möchte, so sprechen mir doch viele Thatsachen für die Annahme, dass dies absorbirte Gase seien, welche in dem (vom Stromdurchgang erwärmten) Riss freigemacht werden. Es



ist schwieriger ein sicheres Resultat zu gewinnen, als man denken möchte.

Eine andere, auffallende Erscheinung fand ich aber bei Silbernitrat. Wird eine Lösung mittlerer Concentration und ein Strom von 20 Accumulatoren benutzt, so tritt bald Metallabscheidung und Gasentwicklung ein. Aber nach kurzer Zeit entstehen im Spalt auch Funken, bisweilen schon im Hellen sichtbar, welche bald hier, bald dort aufblitzen und bisweilen den Spalt von oben nach unten und dann wieder rückwärts durchwandern. Bei kleineren Stromstärken fallen die Funken weg. Man überzeugt sich, wenn man halbhell macht oder im verfinsterten Zimmer die Helligkeit nach Belieben rasch wechseln kann, dass die Fünkchen da auftreten, wo man im Hellen ein Gasbläschen springen sieht. Der nächstgelegene Gedanke, man habe es mit Funkenentladungen in der Flüssigkeit zu thun, stösst auf viele Schwierigkeiten, z. B. die, dass im Spalt sich immer noch zusammenhängende Flüssigkeitsschichten befinden, welche dem Ausgleich der Electricität einen widerstandsfreieren Weg bieten. Ferner, dass bei anderen Substanzen, wie Schwefelsäure, Salzsäure, welche auch ein Pulsiren des Spaltes und Gas im Inneren zeigen, kein Licht auftritt. Wir wollen aber, ohne diese Nebenerscheinung ganz unbeachtet zu lassen, doch zunächst die electrolytische Zersetzung weiter verfolgen.

9. Die Spalten im Glas waren immer so weit, dass sie von den Flüssigkeiten in kurzer Zeit durchdrungen wurden. Metallische Niederschläge in denselben konnten durch Säuren gelöst und diese wieder durch Wasser und Salzlösungen verdrängt werden. Sie sind daher noch keineswegs von molecularen Dimensionen. Eine merkliche Concentrationsänderung an den Wänden des Risses scheint nicht stattzufinden. Wenigstens gaben Bestimmungen des Widerstandes, den ein solcher Spalt, mit verschiedenartigen Flüssigkeiten gefüllt, zeigt, Werthe, welche — soweit die Genauigkeit der Messungen reichte — proportional dem in weiten Röhren bestimmten Widerstande waren. Man konnte daher bei bekannter Wandstärke und Länge des Spaltes seine Breite berechnen. So ergab sich z. B. für einen vielfach benutzten aus einer Widerstandsmessung mit fünfzigprocentiger Silbernitratlösung



seine Breite zu  $0,038$  mm. Für die gleiche Lösung und denselben Spalt fand sich die Grenzdichte zu  $3,2$  (Amp./mm<sup>2</sup>). Wenn nur der Querschnitt des Flüssigkeitsfadens entscheidend wäre, so sollte bei dieser Stromdichte auch die freie Lösung gespalten werden.

Es ist freilich kaum anzunehmen, dass eine Lösung, welche etwa in einem genau cylindrischen Capillarrohr sich befindet, durch den Strom gleichzeitig an allen Stellen zerlegt werde. Abgesehen davon, dass man niemals diesen Fall wird realisiren können, würde sonst die Lösung in ihrer ganzen Ausdehnung kurz unterhalb der Grenzdichte in einem labilen Gleichgewichtszustande sich befinden, und es müsste bei Ueberschreitung der Grenzdichte plötzlich eine enorme electromotorische Kraft auftreten. Wenn auch möglicherweise solche Dissociationsarbeiten in der räthselhaften electromotorischen Gegenkraft des Lichtbogens, vielleicht auch sonst bei Gasentladungen vorkommen, so waren die That-sachen für Flüssigkeiten doch noch zu wenig gesichtet, als dass man an eine Prüfung dieser Möglichkeit denken konnte.

Aber der kleine Werth der gefundenen Grenzdichte liess es möglich erscheinen, auch mit verhältnissmässig kleinen electromotorischen Kräften in Spalten von makroskopischen Maassen die Erscheinungen aufzufinden, wenn die Dicke der Wand entsprechend herabgesetzt würde.

In ein Glimmerblättchen von  $0,08$  mm Dicke wurde mit einem gewöhnlichen Messer ein Spalt von  $15$  mm Länge geschnitten. Man konnte ihn mit blossen Auge erkennen. Das Blättchen wurde als Scheidewand in einen kleinen Glas-trog gekittet und derselbe mit einer ziemlich verdünnten Lösung von Silbernitrat gefüllt. Der Strom von 21 Accumulatoren, welcher mit einer Intensität von etwas über  $0,1$  Ampère die Lösung durchfloss, gab fast momentan mit Stromschluss eine Abscheidung schwammigen Silbers an der einen Seite des Spaltes. Der Spalt wurde nach Reinigen mit Salpetersäure in der Mitte mehr klaffend erweitert. Wieder trat Bildung von Silber, zunächst an den dünnsten Stellen des Spaltes ein, sistirte aber in der Nähe der Oeffnung. Dasselbe fand statt, als die Mitte des Spaltes zu einem kleinen Loche erweitert war. Da im ganzen Querschnitt die

Stromdichte wesentlich die gleiche ist, so kann diese allein nicht entscheidend sein. Die Vermuthung, dass es auf eine aus den Maassen des Spaltes bestimmte Zahl im Verhältniss zu der Winkelöffnung des angrenzenden, mit dem Electrolyten gefüllten Raumes ankomme, konnte ich bisher weder genügend bestätigen, noch widerlegen. Doch wird sie durch eine Anzahl Thatsachen, auf welche ich, ebenso wie auf die Frage selber, demnächst ausführlicher zurückkommen möchte, unterstützt.

Der obige Spalt war ziemlich unregelmässig. Mit einem besser geschnittenen, dessen Breite ich unter dem Mikroskop zu 0,06 mm bestimmte, gelangen die Versuche gleichfalls sehr gut. Eine solche Breite ist mit blossem Auge oder einer schwach vergrössernden Lupe deutlich zu erkennen.

10. Die bisherigen Versuche hatten lediglich den Zweck einer etwas breiteren Orientirung. Bei dem grossen Umfang, den sie annahmen, und den vielen Fragen, welche entstanden, schienen messende Versuche zunächst kaum angebracht. Allerdings erhielt man keinen Aufschluss darüber, wie die günstigsten Bedingungen als Function der Concentration einerseits, der von ihr abhängigen Stromstärke andererseits seien. Es wurde jetzt nöthig, um eine leichtere Lösung weiterer Aufgaben herbeizuführen, darauf einzugehen. Ich gebe im Folgenden eine Uebersicht von Messungen, welche sich auf Silbernitrat beziehen. Dieser Körper gewährt den Vortheil, dass man die Concentration in sehr weiten Grenzen ändern und die ersten Metallniederschläge, namentlich in verdünnten Lösungen, sehr scharf beobachten kann. Der Spalt war mit einem feinen Scalpell in ein 0,04 mm dickes Glimmerblättchen geschnitten. Er war 3,6 mm lang und im Mittel 0,017 mm breit, sein Querschnitt daher ungefähr 0,061 qmm.

#### Silbernitrat.

Gehalt an Salz in 100 Lösung	Grenzdichte		Grenzdichte	Bemerkungen
	relativ	absolut	Procentgeh.	
Proc.	Amp.	Amp. / mm <sup>2</sup>		
50	>0,700	>11,48	—	Starkes Zischen, kein Gas
20	0,420	6,88	0,021	Gas, feinstaubiges Silber wird durch die Flüssigkeit geschleudert

Gehalt an Salz in 100 Lösung	Grenzdichte		Grenzdichte Procentgeh.	Bemerkungen
	relativ	absolut		
Proc.	Amp.	Amp./mm <sup>2</sup>		
10	0,210	3,44	0,021	Gas, feinstaubiges Silber
5	0,110	1,80	0,022	Gasentwicklung
2	0,032	0,524	0,016	Starke Gasentw., Ag-Abscheidung
1	0,0090	0,147	0,009	Gasentw. und Metall
0,5	0,0030	0,049	0,006	" " "
0,1	0,0015	0,0246	0,015	" " "
0,05	0,0009	0,0147	0,018	" " "
0,01	0,0002	0,0041	0,020	" " "

Auf eine nähere Discussion der Zahlen will ich nicht eingehen; doch folgt aus ihnen, dass die Grenzdichte mit dem Procentgehalt abnimmt und in erster Annäherung mit demselben proportional ist.

Wiederholt man nach der jetzt gewonnenen besseren Einsicht und in der Ueberzeugung, dass man eine nicht durch secundäre Einflüsse hervorgerufene Erscheinung vor sich habe, die Versuche mit Spalten in Glasröhren, so bemerkt man, dass in der That auch dort in sehr verdünnten Lösungen die Ausfällungen rasch und sicher erfolgen. Eine 0,5procentige Lösung z. B. gibt fast momentan eine Abscheidung feinen Silberpulvers. Wenn bei den Vorversuchen umgekehrt grössere Concentrationen günstiger schienen, so rührte dies wohl wesentlich daher, dass das feine Silberpulver leicht vom Spalt abfällt, vielleicht auch weil die Wirkungen so überraschend schnell eintreten, dass man bei den ersten Beobachtungen daran denken musste, es sei durch eine von den vielen Gelegenheiten, welche sich bieten, etwas Metall an den Spalt geführt worden.

11. Es ist eine überraschende Erscheinung, wenn an der makroskopischen Spalte eines Glimmerblättchens, welches zwei ganz verdünnte Silberlösungen trennt, mit dem Stromschluss fast momentan ein Silberschwamm sich zu bilden beginnt. Es erscheinen am Spalt zuerst schwarze, runde, pilzartig aussehende Fleckchen; diese dringen durch den Riss, während auf der anderen Seite sich neues Silber ansetzt. Das Metall ist dabei so dunkel, dass man es fast für Superoxyd halten möchte. Lässt man die Metallbildung weiter-

gehen, so entfärbt es sich aber an manchen Punkten und wird mattgrau. Das Gleiche tritt nach Stromöffnung ein.

Diese Aenderung hat die folgende Ursache. Die schwarze Ausscheidung ist kein reines Silber; es ist dem Metall vielmehr, wahrscheinlich durch Occlusion, Wasserstoff beigemengt. So lange der Strom das Silber durchsetzt, behält es die durch die Gegenwart des Wasserstoffes bedingte schwarze Farbe. Trennen sich Theile desselben ab, sodass sie aus der Strombahn herauskommen, so tritt (vermuthlich unter Reduction des Nitrates zu Nitrit) die Umwandlung in reines Silber ein, die sich durch die Entfärbung bemerklich macht.

Diese Deutung gründet sich auf die Beobachtung, dass die gleichen Farbenwandelungen auch das an der Silberkathode ausgeschiedene Metall durchmacht. Auch dieses ist so auffallend schwarz, dass ich zuerst glaubte, mich in der Stromrichtung getäuscht zu haben. Das Metall ist dabei so stark aufgebläht, dass es oft in der Flüssigkeit schwimmt. Trennt sich ein Ballen desselben ab, so wird er grau. Oeffnet man den Strom, so entfärbt sich die Masse und man sieht deutlich, wie die Farbenänderung *von aussen nach innen* durch den Metallschwamm fortschreitet.<sup>1)</sup>

12. Neben den chemischen Zersetzungen hatte ich fortwährend mit fast gleichem Interesse die in einzelnen Fällen beobachteten sonderbaren Lichterscheinungen im Auge behalten, weil ich mich des Gedankens nicht entschlagen konnte, dass es Leuchten durch einen chemischen Process sei, indem etwa die Ionen, welche in den engsten Theilen des Spaltes unter Wirkung des Stromes dissociirt werden, sich wieder vereinigen, sobald sie an breitere Stellen kommen. Sieht man von den Entladungserscheinungen des Inductoriums ab, wo electriche Funken mitspielen mögen, so war bei constantem Strom ein Leuchten nachzuweisen mir nur bei Silbernitrat gelungen. Die zuletzt beschriebenen Versuche hatten mich belehrt, dass Silber, wie es auch schon von anderen Autoren angegeben ist, thatsächlich energisch Wasserstoff in sich ansammelt. Mit dieser Eigenschaft konnte das

1) Vgl. übrigens betreffs einer anderen Auffassung Poggendorff in Pogg. Ann. 75. p. 337. 1848.

Leuchten zusammenhängen, und ich fragte mich, ob ich es nicht bei anderen Stoffen von ähnlichem Verhalten antreffen möchte. Mit Platinchlorid hatte ich zwar früher, als ich zehnprocentige Lösung anwendete, überhaupt keine Abscheidung bemerkt. Vielleicht aber war das Metall gleich vom Spalt abgefallen. Ich griff daher wieder auf diese Substanz zurück, dampfte die Lösung auf etwa  $\frac{1}{8}$  ein und wiederholte den Versuch. Es trat sofort lebhafte Gasentwicklung auf, der ganze Spalt glühte in einem — durch die gefärbte Lösung gesehen — rothorangefarbenen Licht, und als man nach einiger Zeit das Röhrchen herauszog, fand sich der grösste Theil des Spaltes dicht mit metallischen Nadeln besetzt, welche an dem äusseren Rande fest hafteten. Die nächstgelegene Annahme war, dass das Platin durch den Strom, der sich nach Zehntel Ampère bemaass, glühend geworden sei. Dann sollte der Versuch auch gelingen; wenn man die Platinlösung durch eine ebenso gut leitende andere ersetzte. Es wurde daher das ausgewaschene Röhrchen in verdünnte Schwefelsäure gesetzt und wieder der Strom von 21 Accumulatoren hindurchgeleitet. Der Spalt leuchtete sofort so hell auf, dass man das Licht in mässiger Dämmerung gut sehen konnte. Es ist aber nicht wohl verständlich, warum der Spalt gleich weissglühend werden soll. Es fiel ferner auf, dass das Licht, jetzt durch die farblose Schwefelsäure gesehen, bläulich erschien, an das Fluorescenzlicht des Chininsulfates erinnernd.

Das kleine Quantum Flüssigkeit wurde rasch sehr heiss durch den Strom. Als man die Schwefelsäure durch neue ersetzte und die Versuche mehrfach wiederholte, entstanden allerhand Unregelmässigkeiten. Das Leuchten trat bisweilen gar nicht, bisweilen nur bei Stromschluss blitzartig auf und blieb dann während des ganzen Stromschlusses verschwunden, obschon die Stromstärke keine wesentliche Aenderung erfahren hatte. Auch die Stromrichtung schien Einfluss zu haben. Ich will mich kurz fassen: Das Leuchten trat am stärksten auf und blieb während der ganzen Versuchsdauer bestehen, wenn man 1. den Strom von innen nach aussen leitete und 2. die innere (Platin-) Electrode möglichst tief in das Rohr eintauchen liess. Es blieb aus oder trat nur im

ersten Moment des Stromschlusses ein, wenn die Innenelectrode ganz oberhalb des Spaltes lag.

Die Erklärung ergibt sich demnach von selber. Am Platin des Spaltes scheidet der Strom, wo er in das Metall eintritt, Wasserstoff ab, an der Innenelectrode Sauerstoff, der die Flüssigkeit des nur etwa 1 cm weiten Rohres in lebhafteste Bewegung setzt. Diese beiden Gase vereinigen sich am Platin unter Lichtentwicklung. Wird die Innenelectrode höher gehoben, sodass sie etwa nur der oberen Spalthälfte gegenüber steht, so erglüht auch nur diese. Hebt man sie noch mehr und lässt den Strom einige Zeit unterbrochen, so vertheilt sich durch Diffusion der Sauerstoff durch den Inhalt des Rohres; bei Stromschluss tritt daher ein erstes Aufblitzen ein, welches aber erlischt, sobald der Sauerstoff verbraucht ist.

Wir haben es also mit einer Lichtentwicklung zu thun, welche gut definirten chemischen Processen entspricht und bei Temperaturen vor sich geht, welche unterhalb  $100^{\circ}$  liegen. Darin, dass wir durch den gleichen chemischen Vorgang eine Lichtemission erhalten, die wir gewöhnt sind, nur bei hoher Temperatur auftreten zu sehen, und welche wir nun auch bei variirbaren niederen Temperaturen verfolgen können, scheint mir das Interesse an diesem Versuch zu liegen.

13. Er klärt uns aber auch über die Natur der Funken auf, welche im Spalt entstehen, wenn eine Silberlösung mittlerer Concentration dem Stromdurchgang unterliegt. Während das Silber einerseits Wasserstoff bei seiner Ausscheidung einschliesst, bildet sich andererseits da, wo der Strom einen Silberfaden verlässt, Sauerstoffgas. Wenn diese Sauerstoffbläschen bei ihrer scheinbar ganz unregelmässigen Bewegung durch den Spalt eine Schicht Silberwasserstoff überstreichen, so tritt auch hier diese chemische Phosphoreszenz ein. Das sind die wandernden Fünkchen im Spalte. Es stimmt mit dieser Erklärung überein, dass der Funke immer da auftritt, wo man im Hellen ein Gasbläschen bemerkt.

14. Ich habe im Vorstehenden von jedem Erklärungsversuche noch Abstand genommen. Denn wenn auch die Zahl der Beobachtungen, aus denen ich die mitgetheilten herausgegriffen habe, nicht unbeträchtlich ist, so erkenne

ich doch durchaus nicht, dass sie uns erst an den Anfang einer umsichtigen Untersuchung geführt haben. Auch darüber, ob die hier mitgetheilten Erscheinungen mit den von A. und E. Becquerel wiederholt beschriebenen „electro-capillaren Reactionen“ in Beziehung stehen, möchte ich noch gar keine Vermuthung aussprechen. Ebenso sehe ich auch von Folgerungen ab. Wie weit die Thatsachen im Gebiete der Mineralogie zur Erklärung metallischer Abscheidungen, wie weit sie für die biologischen Wissenschaften Bedeutung gewinnen können, sind alles Fragen, auf welche man zweckmässiger Weise erst wird eingehen, wenn genauer festgestellt ist, wie die Erscheinungen selber von der Natur der Stoffe und den geometrischen Verhältnissen ihres Bildungsortes bedingt sind, und wenn wir im Anschlusse daran eine gut begründete Anschauung über den Vorgang selber gewonnen haben. Ich hoffe bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Tübingen, d. 12. Nov. 1890.

---



## VII. *Ueber electrische Ladung durch gleitende Reibung; von Eduard Riecke.*

(Aus den Gött. Nachr. vom 8. Nov. 1890 mit einem Zusatz mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Riess<sup>1)</sup> hat im Jahre 1876 eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, welche sich auf die Bestimmung der durch Reibung erregten Electricitätsmengen bezogen. Die kreisförmige Fläche des Reibzeuges hatte einen Durchmesser von 4 cm; sie bestand aus Leder, welches mit einer dünnen Schicht von Kienmayer's Amalgam überzogen war. Die geriebene Fläche bestand aus einer Tafel von Hartgummi mit glänzender Oberfläche, von 73 cm Länge und 32,5 cm Breite. Seine Versuche beschreibt Riess in folgender Weise. Das unbeschwerte Reibzeug wurde auf die Hartgummitafel gestellt und mit Hülfe eines isolirenden Handgriffs in gerader Linie um 1 Zoll = 2,7 cm behutsam fortgeführt. Die dabei stattgefunden Reibung wird zur Einheit der Reibungsmenge genommen. Dann wurde das Reibzeug behutsam abgenommen, auf eine frische Stelle der Platte gesetzt, wiederum einen Zoll weit fortgeführt u. s. w. Die Anzahl dieser Operationen bestimmte den Werth der Reibungsmenge. War die gewünschte Menge erreicht, so wurde mit dem Reiber der Knopf eines Sinuselectrometers berührt und die erregte Electricitätsmenge gemessen. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden die Reibungsmengen dadurch gewonnen, dass der Reiber in einem Zuge über eine grössere oder geringere Strecke der Hartgummitafel fortgezogen wurde. Als Resultat dieser Untersuchungen ergaben sich die folgenden Sätze:

„Durch fortgesetzte Reibung wird desto weniger Electricität erregt, je grösser die vorangegangene Reibung war.“

„An zwei vorläufig electrisirten Flächen erregt die Reibung eine kleinere Electricitätsmenge, als wenn die eine Fläche unelectrisch ist.“

1) Riess, Berl. Monatsber. 1876. p. 301.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLII.

Durch die Versuche von Riess wurde ich veranlasst zu dem Versuche einer Theorie der Electricitätserregung durch Reibung<sup>1)</sup>, welche auf den folgenden Grundlagen beruht. Es wird zunächst angenommen, dass der Reiber die Gestalt eines Rechteckes besitzt, dessen Breite äusserst klein ist im Vergleich zu seiner Länge. Wird ein solcher Reiber parallel mit seiner Breite über die geriebene Fläche fortgeführt, so wird die erregte Electricitätsmenge proportional der Oberfläche des Reibers und proportional der geriebenen Fläche gesetzt: ausserdem wird angenommen, dass eine fortwährende Wiedervereinigung der geschiedenen Electricitäten erfolge nach demselben Gesetze, welches für die Zerstreuung der Electricität in der Luft gilt. Die theoretischen Folgerungen aus diesen Annahmen standen in Uebereinstimmung mit den Versuchen von Riess und ebenso mit den Beobachtungen, welche Carl Schering auf meine Veranlassung hin ausgeführt hat.<sup>2)</sup>

Der Zweck von Beobachtungen, welche ich im Februar und März 1888 angestellt habe, war es, das zur Zeit noch sehr unzulängliche Beobachtungsmaterial zu vermehren; dabei wurde im wesentlichen die von Riess angegebene Methode der Beobachtung beibehalten, dieselbe wurde nur auf eine grössere Zahl verschiedenartiger Körper in Anwendung gebracht; zur Messung der erregten Electricitätsmengen wurde ein Goldblattelectroskop benutzt und es wurden endlich die an diesem Electroskop beobachteten Ausschläge auf absolutes electrostatisches Maass reducirt.

#### 1. Die reibenden Körper.

Als reibende Körper wurden benutzt: Platten von Bernstein, Glas, Hartgummi, Holz, Nickel, Schellack, Schwefel und Siegelack. Dieselben hatten meist eine rechteckige, bezw. quadratische Form; eine von einem natürlichen Schwefelkrystall abgeschnittene Platte hatte die Gestalt eines Parallelogramms, eine zweite ebensolche die Gestalt eines Paralleltrapezes; zwei Holzplatten waren kreisförmig begrenzt.

1) Riecke, Gött. Nachr. 1877. Nr. 25. Wied. Ann. 3. p. 414. 1878.

2) C. Schering, Wied. Ann. 3. p. 465. 1878.

In der Mitte war an allen Platten ein dünner Stil von Hartgummi befestigt von einer Länge von beiläufig 15 mm; oben trug dieser Stil ein rechtwinkeliges Kreuz von Hartgummi, dessen Arme eine Länge von 30 mm besaßen. Bei der Reibung wurden die Platten mit den Spitzen von vier Fingern in den Endpunkten des Kreuzes gefasst und mit mässigem Drucke und geeigneter Geschwindigkeit über eine zuvor abgemessene Strecke der geriebenen Fläche hinweggeführt. Sie wurden sodann abgehoben und mit dem einen Arme des Kreuzes über dem Knopfe des Goldblattelektroskopes aufgehängt, welches zur Messung der Electricitätsmengen diente. Die Entfernung zwischen den Platten und dem Knopfe des Electroskops betrug etwa 6 cm.

## 2. Die geriebenen Flächen.

Als geriebene Körper wurden vorzugsweise verwandt Flanell und Seide; bei einer kleineren Zahl von Versuchen auch Katzenpelz. Flanell und Seide wurden in rechteckigen Stücken verwandt, welche aus mehreren Lagen über einander bestanden; ihre Länge betrug 83 cm, ihre Breite 11 cm. An ihren breiten Seiten waren die Stücke auf Hartgummicylindern befestigt; diese wurden mit ihren vorstehenden Enden in zwei feste Lager eingelegt, sodass die geriebenen Flächen zwischen denselben in horizontaler Richtung sich ausdehnten. Um eine ebene Reibungsfläche von genügender Festigkeit herzustellen, wurde gegen die Flanell- oder Seidenstücke von unten eine horizontal gestellte Glasplatte gedrückt, sodass dieselben straff gespannt waren und keine Faltung zeigten. Wurde die Länge der geriebenen Flächen von dem Reiber mehrmals durchlaufen, so wurde darauf geachtet, dass dies stets an einer neuen Stelle geschah. Nach jedem einzelnen Versuch wurde die geriebene Fläche durch Bestreichen mit einem Spitzenkamm, die Fläche des Reibers mit Hülfe einer Flamme entladen.

## 3. Das Electroskop.

Das Electroskop war ein einfaches Goldblattelektroskop, welches zum Schutze gegen äussere Störungen in einen metallenen Kasten eingeschlossen war. Dieser war an zwei ein-

ander gegenüberliegenden Stellen mit Oeffnungen versehen, sodass die Verbindungslinie derselben senkrecht zu der Divergenzebene der Blätter stand. Die hintere Oeffnung diente zur Beleuchtung der Blätter; die vordere trug eine Linse, durch welche das Bild der Blätter auf den Glasmaassstab geworfen wurde, an welchem ihre Divergenz beobachtet wurde.

Die Reduction der Ausschläge des Electroskopes auf absolutes electrostatisches Maass geschah in folgender Weise. Ueber den Knopf des Electroskops wurde die geladene Standkugel einer electrischen Drehwage gestellt und der hierdurch erzeugte Ausschlag gemessen; es wurde hierauf die Standkugel in die Drehwage gebracht und die Abstossung ihres Balkens beobachtet. Sodann wurde die Standkugel in das Electroskop zurückgestellt und von neuem der Ausschlag gemessen; diese alternirenden Beobachtungen wurden fortgesetzt, bis die Ausschläge infolge der Zerstreuung auf einen nur noch kleinen Betrag gesunken waren. Die electrische Ladung der beweglichen Kugel der Drehwage war zu Anfang der ganzen Beobachtungsreihe in absolutem Maasse bestimmt worden; ihre Abnahme im Verlauf der Beobachtungen wurde berechnet mit Hülfe des Werthes, welcher sich aus den Messungen selbst für den Zerstreuungscoefficienten in der Drehwage ergab.

Wir stellen zunächst die Ladungen  $e_1$  der Standkugel (mm, mg, sec) zusammen mit den entsprechenden Ausschlägen  $A$  des Electroskops und dem Verhältniss  $e_1/A$ .

$e_1$	8770	5378	5203	4830	4200	2055
$A$	28,3	16,7	18,4	15,4	13,9	6,7
$e_1/A$	303	322	283	314	303	307.

Im Mittel ist  $e_1/A = 304$ .

Bezeichnen wir durch  $q_{11}$  die Capacität der Standkugel der Drehwage, wenn sie dem Knopfe des Electroskops gegenübergestellt ist, durch  $q_{12}$  die Capacität dieses letzteren, so ergibt sich für die Ladung der Goldblätter der Werth:

$$e_3 = - \frac{q_{12}}{q_{11}} \cdot e_1.$$

Die Capacitäten ergeben sich mit Hülfe der Formeln, welche ich in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> entwickelt habe, aus den

1) E. Riecke, Gött. Nachr. 1835. p. 416. Wied. Ann. 28. p. 55. 1886.

Durchmessern und dem Centralabstand der beiden Kugeln. Nun war der Halbmesser der Standkugel  $a = 6,07$  mm, der Halbmesser der Kugel des Electroskops  $b = 5,80$  mm; der Centralabstand  $c = 18,62$  mm. Hiernach ergibt sich:

$$q_{11} = 6,867, \quad q_{12} = -2,163$$

und somit die electriche Ladung der Goldblätter in mm, mg, sec:

$$e_3 = 96 A.$$

Dieses Resultat stimmt nahe überein mit dem in der angeführten früheren Arbeit gefundenen, obwohl die Verhältnisse des Versuches wesentlich andere sind. Der früher gefundene Werth ist  $e_3 = 97 A$  (mm, mg, sec).

Es mögen endlich noch die Formeln angeführt werden, mit Hülfe deren die auf den Reiberflächen erzeugten electricen Dichtigkeiten aus den Ausschlägen des Electroskops berechnet wurden.

Vorausgesetzt ist, dass die Fläche der Platten senkrecht stehe gegen die Linie, welche den Mittelpunkt der Electroskopskugel mit dem Mittelpunkt der Platten verbindet. Bezeichnen wir den Abstand einer Platte von dem Mittelpunkt der Kugel durch  $d$ , den Halbmesser der Kugel durch  $a$ , die electriche Dichtigkeit an der Oberfläche der Platte durch  $\epsilon$ , so wird die Menge der in der Kugel inducirten ungleichnamigen, der in den Goldblättern sich sammelnden gleichnamigen Influenzelectricität gegeben durch:

$$e_3 = a \epsilon \int_{-l/2}^{+l/2} \int_{-b/2}^{+b/2} \frac{d \xi d \eta}{\sqrt{d^2 + \xi^2 + \eta^2}}.$$

$\xi$  und  $\eta$  sind die rechtwinkligen Coordinaten mit Bezug auf zwei in der Ebene der Platte durch ihren Mittelpunkt hindurchgelegte Axen,  $l$  ist die Länge,  $b$  die Breite der Platte. Die Integration nach  $\eta$  gibt:

$$e_3 = a \epsilon \int_{-l/2}^{+l/2} d \xi \log \frac{\sqrt{d^2 + b^2/4 + \xi^2} + b/2}{\sqrt{d^2 + b^2/4 + \xi^2} - b/2}.$$

Woraus durch partielle Integration:

$$e_3 = a l \epsilon \log \frac{\sqrt{d^2 + \frac{l^2 + b^2}{4}} + b/2}{\sqrt{d^2 + \frac{l^2 + b^2}{4}} - b/2} - a b \epsilon \int_{-l/2}^{+l/2} \frac{\xi^2 d \xi}{(d^2 + \xi^2) \sqrt{d^2 + b^2/4 + \xi^2}}$$

und:

$$e_3 = a l \varepsilon \log \frac{\sqrt{d^2 + \frac{l^2 + b^2}{4}} + b/2}{\sqrt{d^2 + \frac{l^2 + b^2}{4}} - b/2} + a b \varepsilon \log \frac{\sqrt{d^2 + \frac{l^2 + b^2}{4}} + l/2}{\sqrt{d^2 + \frac{l^2 + b^2}{4}} - l/2} - 4 a d \varepsilon \arcsin \frac{b l}{4 \sqrt{d^2 + b^2/4} \sqrt{d^2 + l^2/4}}.$$

Sind die Dimensionen der Platte klein gegen die Entfernung  $d$ , so kann man setzen:

$$e_3 = \varepsilon b l \frac{a}{d} \left( 1 - \frac{l^2 + b^2}{8 d^2} \right).$$

Führt man an Stelle der electrischen Ladung der Goldblätter ihre Divergenz  $A$  ein, so ergibt sich zur Berechnung der electrischen Dichtigkeit  $\varepsilon$  die Formel:

$$\varepsilon b l \frac{a}{d} \left( 1 - \frac{l^2 + b^2}{8 d^2} \right) = 96 A.$$

Ist die Platte durch einen Kreis vom Halbmesser  $r$  begrenzt, so lautet dieselbe:

$$\varepsilon \pi r^2 \frac{a}{d} \left( 1 - \frac{r^2}{4 d^2} \right) = 96 A.$$

#### 4. Versuche mit Hartgummischeiben.

Es war nothwendig, zunächst mit Benutzung eines und desselben Stoffes eine grössere Zahl von Versuchen auszuführen, um ein Urtheil über den gesetzmässigen Verlauf derselben und die Constanz der Resultate zu erhalten. Es wurden zu diesem Zwecke drei Platten von Hartgummi benutzt, welche aus einer Tafel von 6,5 mm Dicke herausgeschnitten waren. Die Ergebnisse der Versuche sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Länge der Platten ist mit  $l$ , ihre Breite mit  $b$  bezeichnet;  $T$  ist die Temperatur,  $\rho$  die relative Feuchtigkeit,  $A$  der beobachtete Ausschlag des Electroskops,  $s$  die von der Platte durchlaufene Strecke in Centimetern. Bei zwei Scheiben wurden je drei, bei der dritten vier correspondirende Versuchsreihen ausgeführt. Die geriebene Fläche bestand aus Flanell.

I. Scheibe.  $l = 29,2$  (mm)  $b = 10,4$  (mm)  
 $A_{\infty} = 15,5$   $\alpha = 25,2$  (cm).

$T$ $q$	19,9 52	19,9 51	19,5 47		
$s$ (cm)	$A$			$A$ Mittel	$A$ berechn.
25	8,4	10,3	10,0	9,6	9,8
50	13,8	12,7	14,2	13,6	13,3
75	15,4	14,2	14,7	14,8	14,7
150	15,5	14,3	14,8	14,9	15,5
300	15,5	14,7	15,4	15,2	15,5

Die berechneten Werthe sind erhalten mittelst der Formel:

$$A = A_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{s}{\alpha}} \right)$$

Führt man die Platte über eine Strecke von  $\alpha = 25,2$  cm der geriebenen Flanelloberfläche hinweg, so erhält man hiernach 63 Proc. der schliesslich erreichten electrischen Ladung. In derselben Weise sind auch die Beobachtungen der folgenden Tabellen berechnet.

II. Scheibe.  $l = 29,9$  (mm)  $b = 19,9$  (mm)  
 $A_{\infty} = 22,7$   $\alpha = 29,9$  (cm).

$T$ $q$	17,2 51	17,5 53	18,8 50		
$s$ (cm)	$A$			$A$ Mittel	$A$ berechn.
25	11,2	13,4	12,8	12,5	12,8
50	17,4	19,5	19,1	18,7	18,4
75	20,4	21,7	21,0	21,0	20,9
150	21,1	22,2	22,3	21,9	22,6
300	22,8	22,3		22,5	22,7

III. Scheibe.  $l = b = 30,1$  (mm)  
 $A_{\infty} = 27,7$   $\alpha = 42,7$  (cm).

$T$ $q$	19,0 50	19,2 53	17,9 51	17,3 48		
$s$ (cm)	$A$				$A$ Mittel	$A$ berechn.
25	6,5	12,1	15,4	14,6	12,1	12,3
50	14,8	19,6	20,3	22,6	19,3	19,1
75	20,7	26,3	24,2	25,7	24,2	23,0
150	25,6	27,2	27,6	27,2	26,9	26,8
300	27,8	28,8	27,8	27,2	27,7	27,7



Mit Bezug auf die Art und Weise, in welcher die vorhergehenden Beobachtungsreihen gewonnen wurden, möge noch Folgendes bemerkt werden.

Aus einer Reihe von vorläufigen Versuchen ergab sich, dass die electriche Erregbarkeit der Platten durch den Process der Reibung vermehrt wurde. Von einem Versuche zum anderen wurden dieselben in einem mit concentrirter Schwefelsäure getrockneten Recipienten aufbewahrt. Wurde nun eine Platte aus diesem Raume herausgenommen und über eine bestimmte Strecke des in derselben Weise aufbewahrten Flanellstückes weggeführt, so ergab sich zunächst eine ziemlich schwache electriche Ladung. Diese steigerte sich aber bei jeder Wiederholung der Operation bis zu einem schliesslichen constant bleibenden Betrage.

Es möge dies an einem Beispiele erläutert werden. Der Versuch wurde ausgeführt mit der quadratischen Hartgummscheibe; die geriebene Flanellstrecke hatte eine Länge von 75 cm. Die bei Wiederholung der Reibung der Reihe nach beobachteten Ausschläge des Electroskops waren folgende:

10,6	14,5	15,3	18,0	18,4	18,6
19,4	21,6	21,8	22,1	22,8	23,9
23,6	23,9	22,0	23,3	22,5	23,0.

Um nun die Beobachtungen von dem Einfluss dieser Veränderung zu befreien, wurde jede Beobachtungsreihe damit begonnen, dass die zu untersuchende Platte wiederholt über eine Strecke von 75 cm gerieben wurde, bis schliesslich keine Vermehrung der electricchen Ladung mehr zu beobachten war. Erst nachdem auf diese Weise eine constante Oberflächenbeschaffenheit der Platte hergestellt war, wurde mit der eigentlichen Versuchsreihe begonnen, bei welcher in der Regel von kleinen Reibungsstrecken zu grösseren fortgeschritten wurde. In dieser Weise schloss sich an die Versuche, deren Ergebniss in den obigen Zahlen enthalten ist, die folgende Beobachtungsreihe an.

Reibungsstrecke  $s = 25$  cm.

Ausschläge des Electroskops bei den einzelnen aufeinanderfolgenden Versuchen:

$A = 13,0$	12,5	14,5	13,0	14,2	15,7
13,9	13,6	15,3	13,7	14,7	16,7
15,0	15,5	15,0	17,2	17,4	16,8

Mittel  $A = 15,4$ .

Reibungsstrecke  $s = 50$  cm.

Ausschläge: $A = 18,8$	19,0	20,9	21,2	19,7	20,8
20,1	21,6	20,3	20,3	20,6	20,3

Mittel  $A = 20,3$ .

Reibungsstrecke  $s = 75$  cm.

Ausschläge: $A = 25,7$	23,2	26,0	24,5	25,0	24,7
24,4	23,1	24,0	24,0	24,4	24,4

Mittel  $A = 24,4$ .

Reibungsstrecke  $s = 150$  cm.

Ausschläge: $A = 27,9$	24,0	26,0	29,0	26,0	28,0
27,0	29,9	26,3	29,3	27,5	27,6

Mittel  $A = 27,6$ .

Reibungsstrecke  $s = 200$  cm.

Ausschläge: $A = 26,3$	27,6	29,3	28,0	28,1	27,0
26,7	29,3	27,7	28,7	27,8	27,5

Mittel  $A = 27,8$ .

Man sieht, dass bei dieser Beobachtungsreihe auch durch die vorausgegangene wiederholte Reibung keine vollkommen constante Beschaffenheit der Oberfläche erreicht war; es findet bei den beiden kleinsten Reibungsstrecken noch ein deutliches Ansteigen der Ladung bei wiederholter Reibung statt, und der bei der Strecke  $s = 75$  cm erreichte Betrag der Ladung ist grösser als bei den Vorversuchen. Uebrigens muss hervorgehoben werden, dass mit Bezug hierauf die Beobachtungsreihen im ganzen günstigere Verhältnisse darbieten, als die hier mitgetheilte.

##### 5. Zusammenstellung der Dimensionen der bei den Versuchen benutzten Platten.

Die Länge derselben ist ebenso wie früher mit  $l$ , die Breite mit  $b$ , die Dicke mit  $h$  bezeichnet;  $d$  ist der Abstand, in welchem die geriebene Fläche der in das Electroskop gehängten Platten von dem Mittelpunkte der Kugel sich befand; die Angaben beziehen sich auf das Millimeter als Längeneinheit.

		<i>l</i>	<i>b</i>	<i>h</i>	<i>d</i>
Bernstein ..	I	27,9	27,9	4,8	72,3
	II	25,4	20,1	2,4	73,9
	III	25,2	23,2	1,9	75,1
	IV	27,5	19,4	3,3	73,7
Glas .....	I	29,1	29,1	2,1	73,8
	II	29,8	14,7	2,1	73,7
	III	29,6	29,6	1,0	74,8
	IV	29,7	14,8	1,0	75,2
Hartgummi .	I	30,1	30,1	6,5	69,8
	II	29,9	19,9	6,5	69,8
	III	29,2	10,4	6,5	69,9
	IV	29,7	29,7	2,0	74,8
	V	30,1	20,2	2,0	74,7
	VI	29,8	10,1	2,0	74,8
Holz .....	I	$r = 15,6$		6,0	70,0
	II	$r = 15,1$		6,0	70,0
Nickel .....	I	20,4	20,4	2,8	73,8
	II	20,4	20,4	2,8	73,7
Schellack ..	I	28,6	28,6	6,0	71,3
	II	29,7	14,4	6,0	70,9
Schwefel ..	I	30,6	30,6	6,2	70,7
	II	30,3	15,0	6,2	69,9
	III	22,9	14,8	5,0	68,8
	IV	24,6	12,8	5,4	69,5
Siegelack ..	I	29,4	29,4	6,0	70,9
	II	29,4	14,8	6,0	71,7

Von den beiden Holzplatten war die erste aus Buchsbaumholz, die zweite aus einem schwarzen, harten Holze kreisförmig ausgedreht. Von den Schwefelplatten bestanden die beiden ersten aus käuflichem Stangenschwefel, die dritte und vierte waren aus einem natürlichen Schwefelkrystall geschnitten, und zwar die dritte in der Form eines Parallelogramms parallel einer Octaëderfläche, die vierte in der Form eines Parallelogramms parallel der Geradenfläche; bei der dritten bedeutet *l* die halbe Summe der parallelen Seiten, bei der vierten *b* die Höhe des Parallelogramms.

Von den Glasplatten stammten die beiden ersten von einer Scheibe farblosen, die dritte und vierte von einer Scheibe grünen Glases. Die beiden ersten Bernsteinplatten waren durchsichtig gelb, die dritte und vierte milchig getrübt.

6. Die beobachteten Maxima der electricischen Ladung und die Flächendichtigkeiten der Reibungselectricität.

Im Folgenden sind für die einzelnen Platten die Ausschläge  $A_m$  zusammengestellt, welche sich bei fortgesetzter

Vergrößerung der beim Reiben durchlaufenen Strecke schliesslich ergaben; es sind ausserdem die electrischen Dichtigkeiten in cm-g-sec angegeben, welche mit Hülfe der früher angegebenen Formel aus den betreffenden Werthen von  $A_{\infty}$  folgen.

		Wolle		Pelz		Seide	
		$A_{\infty}$	$\epsilon_{\infty}$	$A_{\infty}$	$\epsilon_{\infty}$	$A_{\infty}$	$\epsilon_{\infty}$
Bernstein . .	I	24,5	3,89	—	—	22,3	3,55
	II	18,7	4,56	11,9	2,90	18,0	4,39
	III	17,0	3,69	—	—	—	—
	IV	17,1	4,00	—	—	16,8	3,93
Glas . . . . .	I	—	—	—	—	15,4	2,31
	II	11,3	3,21	—	—	11,8	3,35
	III	12,0	1,76	—	—	10,4	1,53
	IV	9,8	2,84	—	—	10,9	3,16
Hartgummi .	I	27,7	3,88	—	—	23,6	3,30
	II	22,7	4,54	12,7	2,54	20,9	4,18
	III	15,5	6,00	—	—	13,8	5,34
	IV	22,9	3,34	—	—	20,6	3,01
Holz . . . . .	V	17,0	3,55	11,0	2,30	17,1	3,57
	VI	12,5	5,21	—	—	11,1	4,63
	I	22,4	3,43	—	—	13,2	2,02
	II	6,8	1,11	—	—	—	—
Nickel . . . .	I	10,8	3,45	—	—	11,0	3,52
	II	—	—	—	—	10,9	3,49
Schellack . .	I	23,0	3,47	—	—	22,0	3,32
	II	21,6	6,07	11,6	3,26	19,8	5,56
Schwefel . .	I	27,2	3,54	—	—	25,9	3,37
	II	21,6	5,64	14,0	3,65	21,3	5,56
	III	—	—	—	—	11,7	3,99
	IV	—	—	—	—	12,5	4,55
Siegellack . .	I	25,8	3,66	—	—	25,0	3,55
	II	22,0	6,11	13,3	3,70	20,8	5,76

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zunächst unzweideutig die Thatsache, dass die durch die Reibung erzeugte maximale electrische Dichtigkeit um so kleiner ist, je grösser die Fläche des Reibers. Man kann zunächst vermuthen, dass der Unterschied zwischen den beobachteten Dichtigkeiten nicht sowohl durch die Verschiedenheit der Grösse, als durch die der Form bedingt ist; dass aber die Form für die schliesslich erreichten electrischen Dichtigkeiten wenigstens nur von untergeordneter Bedeutung ist, ergibt sich aus Versuchen, bei welchen Platten von länglicher Form das eine mal der Breite, das andere mal der Länge nach fortgeführt wurden; die hierbei beobachteten Ausschläge  $A$  sind im Folgenden zusammengestellt.

		$s$	Der Breite nach	Der Länge nach
Hartgummi	II	225	20,0	20,4
	III	75	13,2	13,8
	III	150	13,2	12,3
	VI	150	10,6	11,1
Schwefel	IV	75	12,5	11,0

Um eine Vergleichung der bei den verschiedenen Körpern auftretenden electricischen Dichtigkeiten zu erhalten, kann man die beobachteten Werthe von  $\epsilon_{\infty}$  auf gleichen Inhalt der Reiberflächen reduciren. Es empfiehlt sich zu diesem Zwecke eine Fläche von 5 cm<sup>2</sup> und mit Bezug auf diese ergeben sich dann die folgenden Werthe.

*Maximale electricische Dichtigkeit bei einer Reiberfläche von 5 cm<sup>2</sup> Inhalt.*

Reibung an Wolle	$\epsilon_{\infty}$	Reibung an Seide	$\epsilon_{\infty}$
Siegellack . . . .	5,70	Siegellack . . . .	5,40
Schellack . . . .	5,57	Schwefel . . . .	5,39
Schwefel . . . .	5,48	Schellack . . . .	5,12
Hartgummi I—III .	4,82	Hartgummi I—III .	4,43
Bernstein I u. II .	4,60	Bernstein I u. II .	4,40
Bernstein III u. IV	4,18	Bernstein III u. IV	4,11
Hartgummi IV—IV	3,90	Hartgummi IV—VI	3,80
Glas III u. IV . .	2,65	Glas I u. II . . .	3,18
		Glas III u. IV . .	2,90

Bei den Holzplatten, den Nickelplatten und den aus einem Schwefelkrystall geschnittenen Platten ist eine Reduction auf einen Flächeninhalt von 5 cm<sup>2</sup> nicht ausführbar. Bei einem Flächeninhalt von 7,6 cm<sup>2</sup> würden die Hartgummiplatten III—VI eine electricische Dichtigkeit  $\epsilon_{\infty} = 3,42$  liefern; es würde also die erste Holzplatte eine electricische Erregung zeigen von derselben Stärke wie die zweite Reihe der Hartgummiplatten. Die bei der Reibung der Nickelplatten an Seide erregte electricische Dichtigkeit stimmt ebenso überein mit der durch die Reibung einer gleich grossen Fläche der ersten Glassorte erzeugten. Die Erregbarkeit der nach der Geradendfläche des Krystalls geschnittenen Schwefelplatte erweist sich als nahezu gleich der Erregbarkeit der zweiten Hartgummiorte; die Erregbarkeit der der Octaëderfläche

parallelen Platte ist geringer. Eine sehr schwache Erregbarkeit zeigt endlich die Holzplatte II.

Aus der Betrachtung der im Vorhergehenden gegebenen Zusammenstellung ergibt sich Folgendes:

*Alle Körper, welche mit Wolle und Seide gerieben negativ electrisch werden, geben mit Wolle grössere electrische Dichtigkeiten als mit Seide.*

*Glas, welches bei der Reibung an Wolle und Seide positiv electrisch wurde, gibt mit Seide eine grössere electrische Dichtigkeit als mit Wolle.*

*Ordnet man die als Reiber benützten Stoffe nach der bei gleicher reibender Fläche erreichten electrischen Dichtigkeit, so ist, mit einer einzigen kleinen Ausnahme, die Reihenfolge dieselbe bei Wolle, wie bei Seide.*

Besteht für die Spannungen, welche durch Reibung verschiedenartiger Stoffe an ihrer Oberfläche erzeugt werden, ein dem Volta'schen Spannungsgesetze analoges Gesetz, so würde die Differenz der Dichtigkeiten, welche bei der Reibung eines und desselben Körpers an Wolle und Seide auftreten, der Dichtigkeit entsprechen, welche durch Reibung von Seide an Wolle erzeugt wird.

Den in der vorhergehenden Tabelle enthaltenen Zahlen zufolge schwankt jene Differenz zwischen 0,09 und 0,45; im Mittel ist sie gleich 0,23. Hiernach lassen sich die Resultate unserer Messungen in der einen Spannungsreihe vereinigen:

Glas I—II	Glas III—IV	Wolle	Seide	Holz II	Nickel
2,95	2,65	0	0,23		
Hartgummi IV—VI	Bernstein III, IV			Bernstein I, II	
Holz I					
3,90	4,18			4,60	
Hartgummi I—III	Schwefel	Schellack	Siegellack		
4,82	5,48	5,57	5,70.		

Die unter den Stoffen stehenden Zahlen geben die electrischen Dichtigkeiten in cm, g, sec, welche bei der Reibung von 5 cm<sup>2</sup> grossen Flächen an Wolle erzeugt wurden.

7. Ueber die Zunahme der electrischen Ladung mit wachsender Reibungsstrecke.

Wir haben im vierten Abschnitte die mit den Hartgummiplatten bei der Reibung an Wolle erhaltenen Beobachtungen mit Hülfe der Exponentialformel:

$$A = A_{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{s}{\alpha}} \right)$$

dargestellt. Die Zahl  $\alpha$ , welche den Nenner des Exponenten bildet, gibt die Strecke an, über welche der Reiber hinweggeführt werden muss, damit die erreichte Ladung 63 Proc. der schliesslichen Ladung beträgt. In diesem Sinne würde die Angabe der Zahl  $\alpha$  auch dann zur Charakterisirung der Versuchsergebnisse dienen, wenn das obige Gesetz nur näherungsweise gültig sein würde. Nur bei einem Theile der Beobachtungen lag eine solche Zahl zusammengehörender Werthe von  $A$  und  $s$  vor, dass eine Berechnung der Wege  $\alpha$  versucht werden konnte. Für diese sind im Folgenden die maximalen electrischen Dichtigkeiten mit den entsprechenden Werthen von  $\alpha$  zusammengestellt; die letzteren sind in Centimetern angegeben.

		Wolle		Seide	
		$\epsilon_{\infty}$	$\alpha$	$\epsilon_{\infty}$	$\alpha$
Bernstein . . . . .	I	—	—	3,55	39
	III	3,69	41	—	—
	I	—	—	2,31	260
Glas . . . . .	II	3,21	350	3,35	160
	III	1,76	400	—	—
	I	3,88	43	3,30	22
Hartgummi . . . . .	II	4,54	30	4,18	55
	III	6,00	25	5,34	15
	IV	3,34	37	3,01	25
	V	3,55	33	3,57	37
	VI	5,21	28	4,63	16
Holz . . . . .	I	3,43	52	—	—
Nickel . . . . .	I	3,45	32	—	—
Schellack . . . . .	I	3,47	46	3,32	35
	II	6,07	63	—	—
Schwefel . . . . .	I	3,54	83	—	—
	II	5,61	37	—	—
Siegellack . . . . .	I	—	—	3,55	39



Nimmt man von den in dieser Tabelle enthaltenen Werthen die Mittel, so ergibt sich die folgende Zusammenstellung, welche eine Vergleichung der den einzelnen Stoffen entsprechenden Wege wenigstens der Grössenordnung nach gestattet.

	Bernstein	Glas	Hartgummi I–III	Hartgummi IV–VI	
$\alpha$ (cm)	40	290	32	29	
	Holz	Nickel	Schellack	Schwefel	Siegellack
$\alpha$ (cm)	52	32	51	60	39

Hiernach ist die Grössenordnung von  $\alpha$  bei der Mehrzahl der Stoffe dieselbe; nur das Glas zeichnet sich aus durch den grossen Betrag, welchen  $\alpha$  insbesondere bei der Reibung an Wolle erreicht. Dem entspricht der Umstand, dass bei den Glasplatten die Reibung in der Regel bis zu einer Strecke von 12 m ausgedehnt wurde, um den Maximalbetrag der Ladung zu erhalten, während bei den übrigen Platten eine Strecke von 3 m im allgemeinen genügend war.

Den von mir früher auf theoretischem Wege abgeleiteten Formeln nach müsste zwischen den Grössen  $\epsilon_\infty$  und  $\alpha$  ein gewisser Zusammenhang bestehen. Bezeichnet man nämlich durch  $u$  die Geschwindigkeit, mit welcher der Reiber gegen die geriebene Fläche bewegt wird, durch  $q$  den Coëfficienten der Zerstreuung bei der Berührung zwischen Reiber und Reibzeug, durch  $\kappa$  einen Coëfficienten, welcher der electrischen Spannung zwischen den beiden sich berührenden Flächen proportional ist, so würden die Beziehungen stattfinden:

$$\epsilon_\infty = \frac{\kappa u}{q} \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{u}{q}$$

und es müsste hiernach  $\epsilon_\infty/\alpha$  eine für die Reibung zweier Stoffe charakteristische Constante sein. Man überzeugt sich leicht, dass diese Beziehung durch die in der vorhergehenden Tabelle zusammengestellten Zahlen nicht bestätigt wird. Es mag dies seine Erklärung zunächst darin finden, dass die Voraussetzungen der Theorie bei den Versuchen nicht erfüllt sind. Diese letztere beruht auf der Annahme einer constanten Geschwindigkeit  $u$ . Bei den Versuchen war die Geschwindigkeit am Anfang und Ende der Strecke von 75 cm, welche jeweilig in einem Zuge durchlaufen werden konnte,

jedenfalls geringer als in der Mitte derselben. Die Theorie betrachtet ferner die aneinander geriebenen Flächen als vollkommen isolirend; sie sieht ab von den Electricitätsmengen, welche an die Luft und an die nicht berührten Stellen der geriebenen Oberflächen abgegeben werden; sie nimmt endlich keine Rücksicht auf die Aenderung der Ladungen, welche durch dielectricische Polarisirung der Platten bedingt ist. Ausserdem muss aber hervorgehoben werden, dass die Werthe von  $\alpha$ , wie sie aus den Beobachtungen abgeleitet wurden, mit einer ziemlichen Unsicherheit behaftet sind. Die für Hartgummi mitgetheilten Tabellen zeigen, dass in den einzelnen Beobachtungsreihen zwar die schliesslich erreichten Ladungen nahezu dieselben sind, dass aber in der Art des Ansteigens der Ladung grosse Verschiedenheiten obwalten. Ferner ist die Zahl der zu der Berechnung von  $\alpha$  verwendbaren Werthpaare  $A, s$  eine sehr kleine, in den meisten Fällen nur gleich 3, bei Glas gleich 4—6. Durch diese Umstände wird es bedingt, dass die mitgetheilten Werthe von  $\alpha$  im allgemeinen nur bis auf 10 Einheiten, bei Glas bis auf 50 Einheiten als richtig zu betrachten sind. Die genauere Bestimmung des Zerstreuungscoefficienten erscheint als eine Aufgabe von grossem Interesse. Man kann nämlich vermuthen, dass eine Spannungsreihe existirt für die Coefficienten  $\kappa$ ; mit dieser Reihe würden die aus der Beobachtung der maximalen Ladung sich ergebenden nur dann übereinstimmen, wenn die Zerstreuung für alle aneinander geriebenen Stoffe die gleiche wäre; Abweichungen verschiedener Reihen können durch die Verschiedenheit der Zerstreuung bedingt sein. Durch die vorhergehenden Untersuchungen ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass der Weg  $\alpha$  für Glas wesentlich grösser, die Zerstreuung also wesentlich kleiner ist als bei den anderen Stoffen. Würde man also den Uebergang machen von den maximalen Dichtigkeiten  $\epsilon_{\infty}$  zu den Constanten  $\kappa$ , so würde zwar die aufgestellte Reihe dieselbe bleiben, aber es würde das Glas der Wolle erheblich näher rücken.

Es ist endlich zu bemerken, dass die Annahme über die Menge der durch Reibung entwickelten Electricität, welche ich früher als Grundlage für die theoretischen Entwicklungen benützt habe, nur innerhalb gewisser Grenzen richtig

sein kann. Man wird sich nämlich von dem Vorgang bei der Reibung zweier Isolatoren etwa die folgende Vorstellung bilden können. Der Reiber berührt zunächst die geriebene Oberfläche in einer gewissen Anzahl von kleinen Kreisen; in jedem derselben stellt sich eine bestimmte Potentialdifferenz und eine entsprechende Ladung der beiden Isolatoren her. Bei der Fortbewegung des Reibers durchlaufen die Contactkreise an seiner Oberfläche irgend welche Streifen; die electrische Ladung des Reibers nimmt zu proportional mit dem Flächeninhalte dieser Streifen, vorausgesetzt, dass dabei die doppelt berührten Stellen der Oberfläche nur einmal gezählt werden. Die Zunahme des Flächeninhaltes wird zu Anfang der Verschiebung des Reibers proportional gesetzt werden können; später wird sie abnehmen, schliesslich wird die ganze Oberfläche des Reibers von den Streifen bedeckt sein. Jetzt würde das Maximum der Ladung erreicht sein, wenn nicht inzwischen Electricitätsverluste durch Zerstreuung stattgefunden hätten. Es wäre hiernach möglich, dass auch bei fehlender Zerstreuung die Zunahme der electrischen Ladung durch eine Exponentialfunction dargestellt würde; aber der Exponent derselben müsste dann wesentlich durch räumliche Verhältnisse, nicht durch die physische Beschaffenheit der geriebenen Oberflächen bestimmt sein. Verschiedenheiten, wie sie im Vorhergehenden zwischen Glas und den übrigen Körpern hervortraten, werden immer nur durch den Einfluss einer specifischen Zerstreuung zu erklären sein. Wenn nach genügend langer Reibung ein stationärer Zustand sich eingestellt hat, so muss die durch Fortführung des Reibers um die Längeneinheit geschiedene Electricität gleich sein der währenddem zerstreuten,  $k = q/u \cdot e_{\infty}$ ; ehe der stationäre Zustand erreicht ist, muss die bei jener Verschiebung erzeugte Ladung grösser sein; stellt man sie beispielsweise dar durch einen Ausdruck von der Form  $x + x' e^{-as}$ , so ergibt sich zur Berechnung der electrischen Ladung des Reibers die Gleichung:

$$\frac{d\varepsilon}{ds} + \frac{q}{u} \varepsilon = x + x' e^{-as},$$

woraus:

$$\varepsilon = \kappa \frac{u}{q} \left( 1 - e^{-\frac{q}{u} s} \right) - \kappa' \frac{e^{-\frac{q}{u} s} - e^{-\alpha s}}{\frac{q}{u} - \alpha}.$$

Für eine unendlich lang fortgesetzte Reibung ist wie zuvor:

$$\varepsilon_{\infty} = \kappa \cdot \frac{u}{q};$$

aber es leuchtet jetzt die Möglichkeit ein, dass  $\kappa$ , welches seither als eine Constante betrachtet wurde, gleichfalls von der Zerstreuung  $q$  und der Geschwindigkeit  $u$  abhängt. Eine Entscheidung wird nur durch weitere Versuche zu gewinnen sein, bei welchen die Geschwindigkeit  $u$  genau zu messen und innerhalb weiterer Grenzen zu variiren sein wird.

# VIII. *Das thermische Potential für verdünnte Lösungen; von Eduard Riecke.*

(Aus den Gött. Nachr. vom 8. Nov. 1890 mit einem Zusatz mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In der folgenden Mittheilung wird zunächst im Anschluss an die Untersuchungen von Planck<sup>1)</sup> das Potential für die Componenten einer verdünnten Lösung berechnet. Es werden sodann die gefundenen Werthe benützt, um die Gesetze der *Dampfspannungs-, Gefrierpunkts- und Löslichkeitserniedrigung, der Dissociation in verdünnter Lösung, der Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln, das Gesetz des osmotischen Druckes und das Henry Dalton'sche Gesetz* zu ermitteln. Es deckt sich demnach der Inhalt der folgenden Zeilen zu einem Theile mit den Untersuchungen, welche Planck über verdünnte Lösungen angestellt hat; es schien mir aber nicht überflüssig, zu zeigen, wie die betreffenden Beweise auf dem Boden der Potentialtheorie zu führen sind. Dass die analytischen Entwicklungen, wie sie in der Theorie von Planck sich gestalten, jederzeit in die Potentialtheorie übertragen werden können, ergibt sich daraus, dass der Unterschied der beiden Theorien zunächst als ein rein formaler aufgefasst werden kann. Mit Bezug hierauf möge noch Folgendes bemerkt werden.

Die Theorie von Gibbs geht aus von der Gleichung:

$$d\varepsilon = Td\eta - pdv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots,$$

in welcher die Entropie  $\eta$ , das Volumen  $v$ , und die Massen  $m$  der chemischen Componenten als unabhängige Veränderliche erscheinen; den Uebergang zu den Variablen  $p$ ,  $T$ ,  $m_1$ ,  $m_2 \dots$  macht Gibbs durch die Einführung der Function  $\zeta = \varepsilon - \eta T + pv$ , für welche:

$$d\zeta = -\eta dT + v dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots$$

und

$$\frac{\partial \zeta}{\partial m_1} = \mu_1, \quad \frac{\partial \zeta}{\partial m_2} = \mu_2, \dots$$

1) Planck, Wied. Ann. 32. p. 485. 1887.

Die Function  $\zeta$  ist gleich der von Planck benützten Function  $\Phi$  negativ genommen und multiplicirt mit der absoluten Temperatur. Der Vorzug, welchen die Darstellung von Gibbs besitzt, beruht auf der Einführung des Namens „Potential“ für die Differentialquotienten  $\mu$ , auf der Einfachheit des Ausdruckes, welcher hierdurch für den fundamentalen Satz der Theorie, auf der Uebersichtlichkeit des Schemas, welches für die weiteren Rechnungen gewonnen wird.

Setzt man nach Gibbs die Energie gleich einer homogenen Function der Entropie  $\eta$ , des Volumens  $v$ , der Massen  $m_1, m_2, \dots$  der einzelnen Phasen oder chemischen Componenten, und bestimmt man den Zuwachs der Energie durch den obigen Ausdruck, so ergeben sich die weiteren Gleichungen:

$$z = T\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots$$

$$0 = \eta dT - v dp + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots$$

Gleichgewicht ist vorhanden, wenn:

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots = 0.$$

Der natürliche Process verläuft so, dass:

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots < 0.$$

Da für jede einzelne chemische Componente die Beziehung erfüllt sein muss  $\sum dm = 0$ , so ergibt sich weiter der Satz:

Zwischen den Phasen eines aus mehreren physikalisch und chemisch verschiedenen Theilen zusammengesetzten Systemes besteht Gleichgewicht, wenn das Potential jeder einzelnen chemischen Componente in allen Phasen je einen und denselben Werth hat.

#### I. Potentiale der Componenten eines Gasgemisches.

Der ganze von den Gasen eingenommene Raum sei  $v$ ; die Massen der einzelnen Gase  $m_1, m_2, m_3 \dots$ , ihre Partialdrucke  $p_1, p_2, p_3 \dots$ , ihr Gesamtdruck  $p$ ; bezeichnen wir durch  $n_1, n_2, n_3 \dots$  die Anzahl der Grammmoleculé, welche von den einzelnen Gasen in dem Volumen  $v$  enthalten sind, so ergibt sich für Gramm und Centimeter als Einheiten nach dem Boyle-Gay Lussac'schen Gesetz:

$$(1) \quad \begin{aligned} &vp_1 = 84511 n_1 T, \quad vp_2 = 84511 n_2 T, \dots \quad \text{und} \\ &vp = 84511 (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) T. \end{aligned}$$

Verstehen wir unter  $c_{p1}, c_{v1}, c_{p2}, c_{v2}, \dots$  die specifischen Wärmen der einzelnen Componenten, unter  $R_1, R_2, \dots$  die denselben nach dem Boyle-Gay Lussac'schen Gesetze entsprechenden Constanten, so sind ihre Potentiale gegeben durch die Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= E_1 + T \left\{ R_1 \log \frac{m_1}{v} - \mathfrak{A} c_{v1} \log T + \mathfrak{A} c_{p1} - H_1 \right\}, \\ \mu_2 &= E_2 + T \left\{ R_2 \log \frac{m_2}{v} - \mathfrak{A} c_{v2} \log T + \mathfrak{A} c_{p2} - H_2 \right\}, \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

Hier sind die  $E$  und  $H$  Constante, deren Werthe lediglich von den Normalzuständen der einzelnen Componenten abhängen,  $\mathfrak{A}$  das mechanische Aequivalent der Wärme,  $T$  die Temperatur.

Setzen wir für  $v$  den aus der Gleichung (1) sich ergebenden Werth, so erhalten wir:

$$\mu_1 = E_1 + T \left\{ R_1 \log \frac{m_1 p}{84511 \Sigma n} - \mathfrak{A} c_{p1} \log T + \mathfrak{A} c_{p1} - H_1 \right\}$$

oder, wenn wir durch  $\gamma_1$  das Moleculargewicht der ersten Componente bezeichnen:

$$\mu_1 = E_1 + T \left\{ R_1 \log \frac{\gamma_1 p}{84511} + R_1 \log \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} - \mathfrak{A} c_{p1} \log T + \mathfrak{A} c_{p1} - H_1 \right\}.$$

Nun ist  $\gamma_1 R_1 = 84511$ , und somit:

$$(2) \quad \mu_1 = E_1 + T \left\{ R_1 \log \frac{p}{R_1} - \mathfrak{A} c_{p1} \log T + R_1 \log \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} + \mathfrak{A} c_{p1} - H_1 \right\}.$$

Durch entsprechende Ausdrücke werden die Potentiale der übrigen Componenten dargestellt.

## II. Potentiale der Componenten einer verdünnten Lösung.

Nach dem Vorgange von Planck<sup>1)</sup> setzen wir die Energie  $\varepsilon$  und das Volumen  $v$  der Lösung gleich linearen Functionen der Massen der einzelnen Componenten:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= m_1 \varepsilon_1 + m_2 \varepsilon_2 + m_3 \varepsilon_3 \dots \\ v &= m_1 v_1 + m_2 v_2 + m_3 v_3 \dots \end{aligned}$$

1) Planck, l. c. p. 486.



Für die Entropie der Lösung ergibt sich dann ein Ausdruck von der Form:

$$\eta = m_1(\eta_1 + k_1) + m_2(\eta_2 + k_2) + \dots$$

wo die Grössen  $\eta_1, \eta_2 \dots$  nur von  $p$  und  $T$ , die Integrationsconstanten  $k_1, k_2 \dots$  nur von den Massen  $m$  abhängig sind. Nun genügen die Potentiale  $\mu_1, \mu_2 \dots$  der einzelnen Componenten der Differentialgleichung:

$$(3) \quad \begin{cases} m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots = v dp - \eta dT \\ \phantom{m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots} = m_1(v_1 dp - \eta_1 dT - k_1 dT) \\ \phantom{m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots} + m_2(v_2 dp - \eta_2 dT - k_2 dT) \\ \phantom{m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots} + \dots \end{cases}$$

Da diese Gleichung für alle möglichen Werthe von  $m_1, m_2 \dots$  erfüllt sein muss, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} d\mu_1 &= v_1 dp - \eta_1 dT - k_1 dT, \\ d\mu_2 &= v_2 dp - \eta_2 dT - k_2 dT, \\ &\dots \end{aligned}$$

und hieraus:

$$\mu_1 = M_1 - k_1 T, \quad \mu_2 = M_2 - k_2 T, \dots$$

Uebertragen wir die von Planck mit Bezug auf die Entropie geführte Untersuchung auf das Potential, so ergibt sich, dass das in  $\mu_1$  auftretende Glied  $-k_1 T$  mit demjenigen Terme des Potentials der gasförmigen Componente übereinstimmen muss, welcher von den Massen, beziehungsweise den Anzahlen der Grammmoleküle abhängig ist. Die Grössen  $k$  müssen also die Werthe besitzen:

$$k_1 = -R_1 \log \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}, \quad k_2 = -R_2 \log \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}.$$

Für die Potentiale der einzelnen Componenten der Lösung ergeben sich somit die Gleichungen:

$$(4) \quad \mu_1 = M_1 + R_1 T \log \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots}, \quad \mu_2 = M_2 + R_2 T \log \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots},$$

in welchen die Grössen  $M_1, M_2, \dots$  nur abhängig sind von  $p$  und  $T$ .

Zu dem Falle einer verdünnten Lösung, bei welcher die erste Componente durch das Lösungsmittel gebildet wird, gelangen wir, wenn wir die Zahlen  $n_2, n_3 \dots$  als sehr klein annehmen gegenüber von  $n_1$ . Für das Potential des Lösungsmittels ergibt sich dann der Ausdruck:

$$(4') \quad \mu_1 = M_1 - R_1 \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_1} T.$$

Hier ist  $M_1$  nichts anderes als das Potential des reinen Lösungsmittels, entsprechend den gegebenen Werthen von Temperatur und Druck, und kann daher durch den Ausdruck dargestellt werden:

$$(5) \quad M_1 = E_1 + T(\mathcal{A}c_{p1} - H_1 - \mathcal{A}c_{p1} \log T) + \frac{v}{m_1} p.$$

### III. Anwendung der Theorie von Gibbs auf verdünnte Lösungen.

#### 1. Erniedrigung der Dampfspannung.

Die Temperatur werde constant erhalten auf dem Betrage  $T$ . Dann wird die Dampfspannung  $p_0$  des reinen Lösungsmittels nach dem Fundamentalsatze bestimmt durch die Gleichung:

$$\mu(p_0, T) = \mu'(p_0, T),$$

wo  $\mu$  und  $\mu'$  die Potentiale des Lösungsmittels im gasförmigen und flüssigen Zustand bezeichnen. Es werden nun in dem gegebenen Mittel geringe Mengen irgend welcher Körper gelöst, sodass auf  $n$  Grammmoleculé des Lösungsmittels  $n_1, n_2, n_3 \dots$  Grammmoleculé von denselben kommen; ist die hierdurch bedingte Erniedrigung der Dampfspannung gleich  $\pi$ , so ist das neue Potential der gasförmigen Phase des Lösungsmittels gleich:

$$\mu(p_0 - \pi, T) = \mu(p_0, T) - \frac{\partial \mu}{\partial p_0} \pi.$$

Andererseits ist das neue Potential der flüssigen Phase:

$$\begin{aligned} & \mu'(p_0 - \pi, T) - R \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n} T \\ &= \mu'(p_0, T) - \frac{\partial \mu'}{\partial p_0} \pi - R \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n} T. \end{aligned}$$

Gleichgewicht zwischen der flüssigen und gasförmigen Phase ist vorhanden, wenn das Potential des Lösungsmittels in beiden denselben Werth besitzt. Es ergibt sich somit die Bedingung:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p_0} - \frac{\partial \mu'}{\partial p_0} \right) \pi = R \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n} T.$$

Im Falle einer einzigen Componente ist aber nach Gl. 3)  $\partial \mu / \partial p_0 = v/m$ ,  $\partial \mu' / \partial p_0 = v'/m'$ , wo  $v$  und  $v'$  die Volumina,

$m$  und  $m'$  die Massen der beiden Phasen bezeichnen; vernachlässigen wir  $v'/m'$  gegen  $v/m$ , so ergibt sich:

$$\frac{v}{m} \pi = R \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n} T,$$

oder mit Rücksicht auf das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz:

$$\frac{\pi}{p_0} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n}.$$

Vernachlässigt man die Aenderung, welche das Potential der flüssigen Phase durch die Aenderung des Druckes erleidet, so ergibt sich mit Hülfe des im ersten Abschnitte gegebenen Ausdruckes für das Potential eines gasförmigen Körpers die *allgemeiner gültige Beziehung*:

$$\frac{p_0}{p} = \frac{n + n_1 + n_2 + \dots}{n} \quad \text{oder} \quad \frac{\pi}{p} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n},$$

wo  $p$  der erniedrigte Dampfdruck.

Nimmt man den Druck constant, die Temperatur variabel, so ergibt sich mit Rücksicht auf die Beziehung  $\partial \mu / \partial T = -\eta/m$  das Gesetz der Siedepunkterhöhung  $\partial$ :

$$\frac{\partial W}{R \Theta_0^2} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n},$$

wo  $W$  die Verdampfungswärme,  $\Theta_0$  der normale Siedepunkt.

## 2. Gefrierpunktserniedrigung.

Der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels wird bestimmt durch die Gleichung:

$$\mu'(p, T_0) = \mu''(p, T_0),$$

wo  $\mu''$  das Potential der festen Phase bezeichnet. Durch Lösung von  $n_1, n_2, n_3 \dots$  Grammmoleculen irgend welcher anderer Körper in  $n$  Grammmoleculen des Lösungsmittels wird der Gefrierpunkt erniedrigt um  $\tau$ ; die neuen Potentiale sind:

$$\mu'(p, T_0 - \tau) - R T_0 \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n} = \mu'(p, T_0) - \frac{\partial \mu'}{\partial T_0} \tau - R T_0 \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n},$$

$$\mu''(p, T_0 - \tau) = \mu''(p, T_0) - \frac{\partial \mu''}{\partial T_0} \tau.$$

Die Gleichsetzung der Potentiale gibt:

$$\left( \frac{\partial \mu''}{\partial T_0} - \frac{\partial \mu'}{\partial T_0} \right) \tau = R T_0 \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n}$$

oder mit Benutzung von Gl. 3):

$$\left(\frac{\eta'}{m} - \frac{\eta''}{m''}\right) \tau = RT_0 \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n}.$$

Bezeichnen wir durch  $Q$  die Schmelzwärme für die Gewichtseinheit des Lösungsmittels, so ergibt sich:

$$\frac{\tau Q}{RT_0^2} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n}.$$

Benutzen wir als Einheit der Kraft den Druck von 1 g auf 1 cm<sup>2</sup>, so ist für Wasser als Lösungsmittel  $Q = 80 \times 42800$ ,  $R = 84511/18 = 4695$  und somit:

$$\frac{\tau}{102} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n}.$$

### 3. Dissociation in verdünnter Lösung.

In der Lösung sei eine beliebige Zahl von Stoffen enthalten, welche der Dissociation, bzw. der wechselseitigen Umwandlung fähig sind; wir bezeichnen sie durch  $\mathfrak{S}_a$ ,  $\mathfrak{S}_b$ ,  $\mathfrak{S}_c$ ,  $\mathfrak{S}_d \dots$ . Dieselben seien in bekannter Weise zusammengesetzt aus einer gewissen Zahl anderer Stoffe, welche ihrerseits bei allen in der Lösung vor sich gehenden Umwandlungen völlig unzersetzt bleiben mögen; wir bezeichnen diese letzteren durch  $\mathfrak{S}_1$ ,  $\mathfrak{S}_2$ ,  $\mathfrak{S}_3 \dots$ .

Die chemische Zusammensetzung der Componenten  $\mathfrak{S}_a$ ,  $\mathfrak{S}_b$ ,  $\mathfrak{S}_c$ ,  $\mathfrak{S}_d \dots$  sei gegeben durch die Formeln:

$$a\mathfrak{S}_a = \alpha_1 \mathfrak{S}_1 + \alpha_2 \mathfrak{S}_2 + \alpha_3 \mathfrak{S}_3 + \dots$$

$$b\mathfrak{S}_b = \beta_1 \mathfrak{S}_1 + \beta_2 \mathfrak{S}_2 + \beta_3 \mathfrak{S}_3 + \dots$$

$$c\mathfrak{S}_c = \gamma_1 \mathfrak{S}_1 + \gamma_2 \mathfrak{S}_2 + \gamma_3 \mathfrak{S}_3 + \dots$$

$$d\mathfrak{S}_d = \delta_1 \mathfrak{S}_1 + \delta_2 \mathfrak{S}_2 + \delta_3 \mathfrak{S}_3 + \dots$$

Bezeichnen wir durch  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ,  $\mu_c$ ,  $\mu_d \dots$  die Potentiale der in der Lösung befindlichen Componenten, durch  $m_a$ ,  $m_b$ ,  $m_c$ ,  $m_d \dots$  die von denselben vorhandenen Massen, so besteht Gleichgewicht, wenn:

$$\mu_a dm_a + \mu_b dm_b + \mu_c dm_c + \mu_d dm_d + \dots = 0$$

vorausgesetzt, dass das Lösungsmittel selbst an den Reactionen der gelösten Stoffe nicht theilhaft ist. Nun sind aber die Veränderungen der Massen  $m$  der Bedingung unterworfen, dass durch dieselben die Masse der Stoffe  $\mathfrak{S}_1$ ,  $\mathfrak{S}_2$ ,  $\mathfrak{S}_3 \dots$  nicht verändert werden kann. Wir erhalten somit für die Variationen  $dm_a$ ,  $dm_b$ ,  $dm_c$ ,  $dm_d \dots$  die Gleichungen:

$$\begin{aligned}\frac{\alpha_1}{a} dm_a + \frac{\beta_1}{b} dm_b + \frac{\gamma_1}{c} dm_c + \frac{\delta_1}{d} dm_d + \dots &= 0 \\ \frac{\alpha_2}{a} dm_a + \frac{\beta_2}{b} dm_b + \frac{\gamma_2}{c} dm_c + \frac{\delta_2}{d} dm_d + \dots &= 0 \\ \frac{\alpha_3}{a} dm_a + \frac{\beta_3}{b} dm_b + \frac{\gamma_3}{c} dm_c + \frac{\delta_3}{d} dm_d + \dots &= 0 \\ \dots &\dots\end{aligned}$$

Durch diese werden die Verhältnisse der  $dm$  im allgemeinen nur dann bestimmt, wenn ihre Zahl um die Einheit kleiner ist als die Zahl der Componenten  $a, b, c, d \dots$ . Die Zahl der Gleichungen stimmt überein mit der Zahl der Stoffe  $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \mathfrak{S}_3 \dots$ . Die Verhältnisse der chemischen Umwandlung sind also im allgemeinen nur dann in eindeutiger Weise bestimmt, wenn die Zahl der unveränderlichen Bestandtheile um eins kleiner ist, als die Zahl der veränderlichen Componenten. Verstehen wir unter  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$  gewisse unbekannte Factoren, so erhalten wir aus den obigen Bedingungen die Formeln:

$$\begin{aligned}\mu_a + \lambda_1 \frac{\alpha_1}{a} + \lambda_2 \frac{\alpha_2}{a} + \lambda_3 \frac{\alpha_3}{a} + \dots &= 0, \\ \mu_b + \lambda_1 \frac{\beta_1}{b} + \lambda_2 \frac{\beta_2}{b} + \lambda_3 \frac{\beta_3}{b} + \dots &= 0, \\ \mu_c + \lambda_1 \frac{\gamma_1}{c} + \lambda_2 \frac{\gamma_2}{c} + \lambda_3 \frac{\gamma_3}{c} + \dots &= 0, \\ \mu_d + \lambda_1 \frac{\delta_1}{d} + \lambda_2 \frac{\delta_2}{d} + \lambda_3 \frac{\delta_3}{d} + \dots &= 0, \\ \dots &\dots\end{aligned}$$

Ist die im Vorhergehenden besprochene Bedingung erfüllt, so ist die Zahl dieser Gleichungen um Eins grösser, als die Zahl der unbekannten Factoren  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$  und wir erhalten durch Elimination derselben eine Gleichung von der Form:

$$A\mu_a + B\mu_b + \Gamma\mu_c + \Delta\mu_d + \dots = 0.$$

Setzen wir für die Potentiale die in den Gleichungen (4) aufgestellten Ausdrücke, so ergibt sich:

$$\log n_a^{AR_a} n_b^{BR_b} n_c^{R_c} \dots = \log N^{AR_a + BR_b + R_c + \dots} - \frac{AM_a + BM_b + \Gamma M_c + \dots}{T}.$$

Die auf der linken Seite dieser Gleichung stehende Function der Zahlen  $n$  ist dieselbe, wie in dem Falle einer Mischung gasförmiger

ger Componenten, die auf der rechten Seite stehende Function von  $T$  ist eine andere.

Die Gleichungen:

$$\frac{\alpha_1}{a} dm_a + \frac{\beta_1}{b} dm_b + \frac{\gamma_1}{c} dm_c + \dots = 0,$$

$$\frac{\alpha_2}{a} dm_a + \frac{\beta_2}{b} dm_b + \frac{\gamma_2}{c} dm_c + \dots = 0,$$

$$\frac{\alpha_3}{a} dm_a + \frac{\beta_3}{b} dm_b + \frac{\gamma_3}{c} dm_c + \dots = 0,$$

bestimmen die Verhältnisse der  $dm_a, dm_b, dm_c \dots$  auch bei gleicher Zahl der veränderlichen Componenten  $\mathfrak{S}_a, \mathfrak{S}_b, \mathfrak{S}_c \dots$  und der unveränderlichen Bestandtheile  $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \mathfrak{S}_3 \dots$ , sobald die Determinante:

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha_1}{a} & \frac{\beta_1}{b} & \frac{\gamma_1}{c} & \dots \\ \frac{\alpha_2}{a} & \frac{\beta_2}{b} & \frac{\gamma_2}{c} & \dots \\ \frac{\alpha_3}{a} & \frac{\beta_3}{b} & \frac{\gamma_3}{c} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

verschwindet. Es ist dies der Fall bei den Umsetzungen infolge doppelter Wahlverwandschaft und das Problem der Dissociation ist daher auch in diesem Falle ein vollkommen bestimmtes.

Wir betrachten noch zwei allgemeinere Fälle von Dissociation. Zunächst nehmen wir an, es sei der eine der in der Lösung befindlichen Körper, etwa  $\mathfrak{S}_a$ , gleichzeitig auch in festem und in gasförmigem Zustand vorhanden. Wir bezeichnen die Massen, welche den verschiedenen Zuständen entsprechen, durch  $m_a, m_a', m_a''$ , die Potentiale durch  $\mu_a, \mu_a', \mu_a''$ . Wir erhalten die Gleichgewichtsbedingungen:

$$\mu_a dm_a + \mu_a' dm_a' + \mu_a'' dm_a'' + \mu_b dm_b + \mu_c dm_c + \dots = 0,$$

$$\frac{\alpha_1}{a} (dm_a + dm_a' + dm_a'') + \frac{\beta_1}{b} dm_b + \frac{\gamma_1}{c} dm_c + \dots = 0,$$

$$\frac{\alpha_2}{a} (dm_a + dm_a' + dm_a'') + \frac{\beta_2}{b} dm_b + \frac{\gamma_2}{c} dm_c + \dots = 0,$$

woraus:

$$\begin{array}{l|l}
 \mu_a + \lambda_1 \frac{\alpha_1}{a} + \lambda_2 \frac{\alpha_2}{a} + \dots = 0, & \mu_b + \lambda_1 \frac{\beta_1}{b} + \lambda_2 \frac{\beta_2}{b} + \dots = 0, \\
 \mu_a' + \lambda_1 \frac{\alpha_1}{a} + \lambda_2 \frac{\alpha_2}{a} + \dots = 0, & \mu_c + \lambda_1 \frac{\gamma_1}{c} + \lambda_2 \frac{\gamma_2}{c} + \dots = 0, \\
 \mu_a'' + \lambda_1 \frac{\alpha_1}{a} + \lambda_2 \frac{\alpha_2}{a} + \dots = 0, & \\
 \dots & \dots
 \end{array}$$

Man sieht sofort, dass  $\mu_a'' = \mu_a' = \mu_a$  und dass ausserdem zwischen den Potentialen  $\mu_a, \mu_b, \mu_c \dots$  dieselben Beziehungen bestehen wie früher.

Allgemein ergibt sich das Resultat: Wenn irgend welche Componenten ausser in der Lösung noch in festem oder gasförmigem Zustand vorhanden sind, so wird dadurch die Beziehung zwischen den Potentialen der gelösten Bestandtheile nicht verändert, es tritt zu derselben nur noch die Bedingung hinzu, dass für jede Componente das Potential in den verschiedenen Phasen denselben Werth besitzen muss.

Wir behandeln endlich noch den Fall, dass die chemische Reaction in der Lösung keine bestimmte ist, d. h. dass die Zahl der unveränderlichen Bestandtheile um mehr als Eins kleiner ist, als die Zahl der veränderlichen Componenten. Wir erhalten in diesem Falle die Gleichungen:

$$\begin{aligned}
 \mu_a dm_a + \mu_b dm_b + \mu_c dm_c + \dots &= 0, \\
 \frac{\alpha_1}{a} dm_a + \frac{\beta_1}{b} dm_b + \frac{\gamma_1}{c} dm_c + \dots &= 0, \\
 \frac{\alpha_2}{a} dm_a + \frac{\beta_2}{b} dm_b + \frac{\gamma_2}{c} dm_c + \dots &= 0. \\
 \dots &\dots
 \end{aligned}$$

Nehmen wir an, die Zahl der unveränderlichen Bestandtheile  $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \mathfrak{S}_3 \dots$  sei um 2 kleiner, als die Zahl der Componenten  $\mathfrak{S}_a, \mathfrak{S}_b, \mathfrak{S}_c \dots$ . Die Zahl der Bedingungsgleichungen, welche sich auf Grund der stöchiometrischen Verhältnisse für die Zuwüchse  $dm_a, dm_b, dm_c \dots$  ergeben, ist dann gleichfalls um 2 kleiner als die Zahl der  $dm$ ; werden 2 von den Zuwüchsen  $dm$  willkürlich gewählt, so sind die übrigen bestimmt. Wir können zunächst den Zuwachs  $dm_a$  gleich Null setzen; die ihm entsprechende chemische Componente scheidet dann aus der Reaction aus, diese verläuft in vollkommen eindeutiger Weise zwischen den übrigen Com-



ponenten und ihre Potentiale genügen der früher entwickelten Gleichung; eine zweite solche Gleichung erhalten wir, wenn wir  $dm_b = 0$  setzen u. s. f. Am übersichtlichsten ergibt sich das System der von den Potentialen zu erfüllenden Gleichungen, wenn man zu dem System der Bedingungsgleichungen der  $dm$  noch eine lineare homogene Gleichung zwischen  $dm_a, dm_b, dm_c \dots$  hinzufügt:

$$u dm_a + v dm_b + w dm_c + \dots = 0.$$

Die Zahl der Gleichungen stimmt dann überein mit der Zahl der Zuwächse; bildet man nun die Determinante der Coëfficienten, so erhält man die gesuchten Gleichungen, indem man die Unterdeterminanten nach  $u, v, w \dots$  gleich Null setzt.

Ein einfaches Beispiel für den zuletzt betrachteten Fall gibt die *Dissociation zweier binärer Electrolyte mit einem gemeinsamen Bestandtheil*. Die stöchiometrischen Gleichungen sind:

$$a \mathfrak{S}_a = \alpha_1 \mathfrak{S}_1 + \alpha_3 \mathfrak{S}_3, \quad b \mathfrak{S}_b = \beta_2 \mathfrak{S}_2 + \beta_3 \mathfrak{S}_3,$$

wo  $\alpha_3 = \beta_3$ . Bezeichnet man mit  $n_a, n_b$  die Anzahlen der nicht dissociirten  $g$ -Molecüle, mit  $n_1, n_2, n_3$  die Zahl der durch Dissociation gebildeten  $g$ -Molecüle von  $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \mathfrak{S}_3$ , mit  $N$  die Zahl der  $g$ -Molecüle des Lösungsmittels, so ergeben sich die Gleichungen:

$$n_1 n_3 = N k_a n_a, \quad n_2 n_3 = N k_b n_b,$$

wo  $n_3 = n_1 + n_2$ ; wir bezeichnen ferner durch  $N_a = n_a + n_1$ ,  $N_b = n_b + n_2$  die Zahl der ursprünglich vorhandenen  $g$ -Molecüle der Stoffe  $\mathfrak{S}_a$  und  $\mathfrak{S}_b$ . Zunächst ergibt sich:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{k_a (N_a - n_1)}{k_b (N_b - n_2)}.$$

Setzt man hiernach:

$$n_1 = x k_a (N_a - n_1), \quad n_2 = x k_b (N_b - n_2),$$

so ergibt sich:

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{k_a N_a x}{1 + k_a x}, & n_a &= \frac{N_a}{1 + k_a x}; \\ n_2 &= \frac{k_b N_b x}{1 + k_b x}, & n_b &= \frac{N_b}{1 + k_b x}. \end{aligned}$$

Die Dissociationsgrade werden:

$$y_a = \frac{k_a x}{1 + k_a x}, \quad y_b = \frac{k_b x}{1 + k_b x}.$$

Endlich ergibt sich zur Bestimmung von  $x$  die Gleichung:

$$\left( \frac{k_a N_a}{1 + k_a x} + \frac{k_b N_b}{1 + k_b x} \right) x^2 = N.$$

Befindet sich in der Lösung nur der eine Electrolyt, etwa  $\text{S}_a$ , so gelten die auf Moleculzahlen und Dissociationsgrade sich beziehenden Gleichungen unverändert, nur die Gleichung zur Bestimmung von  $x$  wird eine andere, nämlich:

$$\frac{k_a N_a x^2}{1 + k_a x} = N.$$

Betrachtet man  $N$  als eine veränderliche Ordinate, so gehen die durch die vorhergehenden Gleichungen bestimmten Curven für sehr kleine Werthe von  $x$  und  $N$  in Parabeln über, welche durch die Gleichungen gegeben sind:

$$(k_a N_a + k_b N_b) x^2 = N \quad \text{und} \quad k_a N_a x^2 = N.$$

Für sehr grosse Werthe von  $x$  und  $N$  werden die Curven geradlinig und zwar sind ihre Richtungstangenten gegen die  $x$ -Axe gegeben durch  $N_a + N_b$ , beziehungsweise  $N_a$ .

Aus dem hierdurch bestimmten Verlauf der durch die beiden Gleichungen dargestellten Curven ergibt sich, dass bei gegebenem Werthe von  $N$  die zweite Gleichung einen grösseren Werth von  $x$  liefert als die erste. Daraus folgt aber weiter der Satz:

*Wird der Lösung eines Electrolyten ein zweiter Electrolyt zugesetzt, welcher mit dem ersten ein Ion gemeinschaftlich besitzt, so wird der Dissociationsgrad des ersten vermindert.*

Dieser Satz wurde von Nernst<sup>1)</sup> und Arthur Noyes<sup>2)</sup> einer experimentellen Prüfung unterworfen. Die Verhältnisse der angestellten Versuche waren aber einfacher insofern, als bei denselben gesättigte Lösungen zur Anwendung kamen. Dadurch ergeben sich für die Potentiale der gelösten und nicht dissociirten Componenten noch zwei weitere Gleichungen, welche sich auf die Form bringen lassen  $n_a = N l_a$  und

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 372. 1889.

2) A. Noyes, Inauguraldiss. Leipzig 1890.

$n_b = N l_b$ , unter  $l_a$  und  $l_b$  zwei nur von Temperatur und Druck abhängende Grössen verstanden.<sup>1)</sup>

#### 4. Vertheilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln.

Von den beiden Lösungsmitteln, welche sich wechselseitig nicht lösen sollen, seien  $N$  und  $N'$  g-Moleculé gegeben; in dem ersten seien  $n$ , in dem zweiten  $n'$  g-Moleculé eines dritten Körpers gelöst. Gleichgewicht ist vorhanden, wenn:

$$M(p, T) + RT \log \frac{n}{N} = M'(p, T) + RT \log \frac{n'}{N'}.$$

Die Brüche  $n/N$  und  $n'/N'$  bezeichnen wir als die Löslichkeitscoefficienten des dritten Körpers. Setzen wir sie gleich  $\lambda$  und  $\lambda'$ , so ergibt sich:

$$\log \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{1}{RT} \{ M'(p, T) - M(p, T) \}.$$

Das Verhältniss der Löslichkeiten bleibt dasselbe, welches auch die Concentrationen, d. h. die Werthe von  $n$  und  $n'$  sind. Dies gilt nicht mehr, wenn der gelöste Stoff in dem einen der beiden Lösungsmittel der Dissociation unterworfen ist. Wir nehmen an, dass von den  $n$  g-Moleculen des Stoffes, welche sich in dem ersten Lösungsmittel befinden,  $n_1$  nicht dissociirt,  $n_2$  dissociirt seien und zwar so, dass jedes Molecul in zwei zerfalle. Wir erhalten dann die Gleichungen:

$$\frac{n_1}{N} \cdot \frac{N'}{n'} = A, \quad \left( \frac{n_2}{N} \right)^2 \cdot \frac{N}{n_1} = B,$$

wo  $A$  und  $B$  gewisse Functionen von Druck und Temperatur. Die Löslichkeitscoefficienten sind:

$$\lambda = \frac{n_1 + n_2}{N} \quad \text{und} \quad \lambda' = \frac{N'}{n'}.$$

Wir erhalten:

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = A + \sqrt{\frac{AB}{\lambda'}}.$$

Bezeichnen wir den Dissociationsgrad des Stoffes in dem ersten Lösungsmittel durch  $x = n_2/(n_1 + n_2)$  so ergibt sich:

1) Vgl. noch: Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 2. p. 284. 1888; 5. p. 1. 1890.

$$x = \sqrt{AB} \frac{V \bar{k}}{\bar{k}} = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{A}{B} \bar{k}}}.$$

Der Dissociationsgrad nimmt ab mit wachsender Concentration.

Noch etwas complicirter gestalten sich die Verhältnisse in dem von Nernst<sup>1)</sup> behandelten Falle, in welchem der gelöste Körper in beiden Lösungsmitteln der Dissociation unterworfen ist. Wir beschränken uns dabei, mit Beziehung auf die von Nernst ausgeführten Experimentaluntersuchungen, auf die Dissociation eines Molecüles in zwei unter sich gleiche. Es seien wieder  $N$  und  $N'$  die Anzahlen der  $g$ -Molecüle, welche von den beiden Lösungsmitteln gegeben sind,  $n_1$  sei die Zahl der normalen,  $n_2$  die Zahl der dissociirten Molecüle in dem ersten Lösungsmittel;  $n_1'$  und  $n_2'$  haben dieselbe Bedeutung für das zweite Mittel. Bezeichnen wir das Moleculargewicht für die normalen Molecüle durch  $\gamma_1$ , für die durch Dissociation entstehenden durch  $\gamma_2$ , so ist  $\gamma_2 = \gamma_1/2$ . Ist  $R_1$  die Constante des Gasgesetzes für die normalen Molecüle,  $R_2$  dieselbe Constante für die durch Dissociation gebildeten, so ist  $R_1 \gamma_1 = R_2 \gamma_2$ , also  $R_2 = 2R_1$ . Die Werthe der vier in Betracht zu ziehenden Potentiale sind:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= M_1(p, T) + R_1 T \log \frac{n_1}{N}, & \mu_1' &= M_1'(p, T) + R_1 T \log \frac{n_1'}{N}, \\ \mu_2 &= M_2(p, T) + R_2 T \log \frac{n_2}{N}, & \mu_2' &= M_2'(p, T) + R_2 T \log \frac{n_2'}{N}. \end{aligned}$$

Zwischen denselben bestehen die vier Gleichungen:

$$\begin{aligned} \mu_1 - \mu_1' &= 0, & \mu_2 - \mu_2' &= 0 \\ \mu_2 - \mu_1 &= 0, & \mu_2' - \mu_1' &= 0. \end{aligned}$$

Dieselben sind nicht voneinander unabhängig, denn wenn man von der Summe der beiden links stehenden die Summe der beiden rechts stehenden abzieht, so ist das Resultat Null. Die Auflösung der Gleichungen gibt:

$$\begin{aligned} \frac{n_1}{n_1'} &= \frac{N}{N'} e^{\frac{M_1' - M_1}{R_1 T}} = \frac{N}{N'} l_1; & \frac{n_2}{n_2'} &= \frac{N}{N'} e^{\frac{M_2' - M_2}{R_2 T}} = \frac{N}{N'} l_2, \\ \frac{n_2^2}{n_1} &= N e^{\frac{M_1 - M_2}{R_1 T}} = N k; & \frac{n_2'^2}{n_1'} &= N' e^{\frac{M_1' - M_2'}{R_1 T}} = N' k'. \end{aligned}$$

1) Nernst, Gött. Nachr. 1890. Nr. 12.

Die nur von  $p$  und  $T$  abhängenden Grössen  $l_1$  und  $l_2$  können wir als Theilungsconstanten, die ebenfalls nur von  $p$  und  $T$  abhängenden Grössen  $k$  und  $k'$  als Dissociationsconstanten bezeichnen. Zwischen denselben besteht die Beziehung:

$$\frac{l_2^2}{l_1} = k.$$

Bezeichnen wir die Dissociationsgrade in den beiden Lösungsmitteln durch:

$$x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \text{und} \quad x' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2'}$$

so wird:

$$\frac{x^2(n_1 + n_2)}{1 - x} = Nk, \quad \frac{x'^2(n_1' + n_2')}{1 - x'} = N'k'.$$

Somit das Theilungsverhältniss:

$$\frac{n_1 + n_2}{n_1' + n_2'} = \frac{x^2(1 - x)}{x'^2(1 - x')} \cdot \frac{Nk}{N'k'}.$$

Da die Dissociationsgrade abhängig sind von der Concentration, so gilt gleiches von dem Theilungsverhältniss. Von den mannigfachen Ausdrücken, welche für dieses letztere aus den obigen Gleichungen abgeleitet werden können, möge noch der folgende angeführt werden:

$$\frac{n_1 + n_2}{n_1' + n_2'} = \frac{N \sqrt{n_1} + \sqrt{Nk}}{N' \sqrt{n_1'} + \sqrt{N'k'}} \cdot \frac{l_1}{l_2},$$

durch welchen das Theilungsverhältniss in seiner Abhängigkeit von der Zahl der normalen Molecüle in dem ersten Lösungsmittel dargestellt wird.

Betrachtet man  $n_1, n_2, n_1', n_2', k, k', l_1, l_2$  als Unbekannte, so müssen zu den obigen Gleichungen noch vier weitere hinzugefügt werden, um ihre Berechnung zu ermöglichen. Nernst hat zu diesem Zwecke die Gesamtzahl der in den beiden Lösungsmitteln enthaltenen  $g$ -Molecüle bestimmt  $n_1 + n_2 = c_1, n_1' + n_2' = c_2'$ ; ferner betrachtet er  $k$  und  $l_1$  als gegeben.

##### 5. Gesetz des osmotischen Druckes.

Dieses Gesetz ist kürzlich von Planck<sup>1)</sup> aus den allgemeinen Principien der Thermodynamik hergeleitet worden.

1) Planck, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. p. 187. 1890.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLII.

Ich füge im Folgenden den auf der Benutzung des Potentials beruhenden Beweis hinzu, welchen ich schon vor längerer Zeit gefunden hatte. Im Inneren einer von einer halbdurchlässigen Membran umschlossenen Zelle befinde sich eine Lösung, in welcher auf  $n$  g Moleküle des Lösungsmittels  $n_1, n_2, n_3 \dots$  g-Moleküle der gelösten Körper kommen; der Druck sei  $p$ ; ausserhalb der Zelle stehe das reine Lösungsmittel unter dem Drucke  $p_0$ . Ist Gleichgewicht vorhanden, so muss das Potential des Lösungsmittels zu beiden Seiten der Zellwand nach Gibbs<sup>1)</sup> denselben Werth haben; es ergibt sich somit die Gleichung:

$$M(p, T) - RT \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n} = M(p_0, T),$$

oder mit Rücksicht auf den für  $M$  in Gleichung (5) gegebenen Werth:

$$\frac{v}{m}(p - p_0) = \frac{RT}{n}(n_1 + n_2 + \dots).$$

Verstehen wir unter  $v$  das Volumen der Zelle, unter  $m$  das Gewicht des in derselben enthaltenen Lösungsmittels, so ist  $m/n$  gleich dem Moleculargewicht des Lösungsmittels und demnach  $R m/n = 84511$ ; somit ergibt sich für den osmotischen Druck  $p - p_0 = \pi$  die Gleichung des Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetzes:

$$v\pi = 84511(n_1 + n_2 + \dots)T.$$

Diesem Resultat entsprechend liegt es nahe, die Ursache des osmotischen Druckes in den Stössen zu suchen, welche von den Molekülen des gelösten Körpers auf die Membran ausgeübt werden. Dass nach dieser von van t'Hoff begründeten Anschauung der osmotische Druck in der That gleich ist der Differenz der hydrostatischen Drucke zu beiden Seiten der Membran ergibt sich aus der folgenden Ueberlegung. Die Zelle sei hergestellt aus einer durch die Membran unten verschlossenen Glasröhre, welche mit Salzlösung gefüllt und in ein mit dem Lösungsmittel gefülltes Gefäss gestellt wird. Die freie Oberfläche der Salzlösung wird durch die gegen sie gerichteten Stösse gehoben, bis der Druck der gehobenen Säule gleich dem osmotischen durch die Stösse verursachten Druck ist. Der Druck der gehobenen Säule ist aber ande-

1) Gibbs, Trans. of the Connecticut. Ac. 3. p. 138.

rerseits gleich der Differenz der hydrostatischen Drucke zu beiden Seiten der Membran, womit die Behauptung bewiesen ist.

Unter der Voraussetzung, dass der osmotische Druck durch die Stösse der Moleculé gegen die halbdurchlässige Membran, bezw. gegen die freie Oberfläche der Flüssigkeit hervorgebracht werde, ergibt sich aber andererseits:

$$\pi = \frac{1}{v} \left( n_1 \mu_1 g_1^2 + n_2 \mu_2 g_2^2 + \dots \right),$$

wo  $\mu$  das Moleculargewicht,  $g$  die Geschwindigkeit der gelösten Moleculé. Ist diese letztere dieselbe wie im Gaszustande, so ist das Gesetz identisch mit dem entsprechenden Gesetze der Gastheorie. Der Unterschied zwischen einem freien und einem in Lösung befindlichen Gase würde dann wesentlich durch die verschiedene Länge der freien Wege begründet sein.

Wir geben endlich noch zwei Anwendungen der Potentialtheorie, welche nicht ebenso sicher erscheinen, wie die im Vorhergehenden behandelten, da sie zwei weitere Annahmen von einigermaassen hypothetischer Natur nothwendig machen. Die erste Annahme besteht darin, dass wir die Potentialtheorie auch für solche Veränderungen als gültig betrachten, welche zu labilen Zuständen der Ueber- oder Untersättigung führen. Die zweite Annahme ist, dass die in den Gleichungen (4) gegebenen Ausdrücke auch für die Potentiale gesättigter Lösungen gelten, vorausgesetzt, dass die gelösten Körper in dem Lösungsmittel nur wenig löslich sind.

#### 6. Erniedrigung der Löslichkeit.

Wir betrachten mit Nernst<sup>1)</sup> zwei Flüssigkeiten  $a$  und  $b$ , welche nur wenig ineinander löslich sind; schichten wir dieselben übereinander, so bilden sich zwei Lösungen, von welchen die eine auf  $n_a$  g-Moleculé von  $a$   $v_b$  g-Moleculé von  $b$ , die zweite auf  $n_b$  g-Moleculé von  $b$   $v_a$  g-Moleculé von  $a$  enthalten möge. Die Gleichgewichtsbedingungen sind:

1) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 16. 1890.



$$\mu_a(p, T) - R_a T \frac{\nu_b}{n_a} = M_a(p, T) + R_a T \log \frac{\nu_a}{n_b}$$

$$\mu_b(p, T) - R_b T \frac{\nu_a}{n_b} = M_b(p, T) + R_b T \log \frac{\nu_b}{n_a}.$$

Es mögen nun in der Componente *a* irgend welche in *b* nicht lösliche Körper in geringer Menge gelöst werden; die Folge davon wird sein, dass ein Theil der  $\nu_a$  g-Moleculé von *a*, welche bisher in *b* gelöst waren, nach *a* zurückwandert; es bildet sich ein neuer Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Lösungen aus, bei welchem einerseits auf  $n_a$  g-Moleculé von *a*  $\nu_b'$  g-Moleculé von *b*, und  $n_1, n_2, n_3 \dots$  g-Moleculé der fremden Körper, andererseits auf  $n_b$  Moleculé *b*  $\nu_a'$  Moleculé von *a* kommen. Die neuen Gleichgewichtsbedingungen sind:

$$\mu_a(p, T) - R_a T \frac{\nu_b' + n_1 + n_2 + \dots}{n_a} = M_a(p, T) + R_a T \log \frac{\nu_a'}{n_b},$$

$$\mu_b(p, T) - R_b T \frac{\nu_a'}{n_b} = M_b(p, T) + R_b T \log \frac{\nu_b'}{n_a}.$$

Die Verbindung dieser Gleichungen mit den vorhergehenden gibt:

$$\frac{\nu_b - \nu_b' - (n_1 + n_2 + \dots)}{n_a} = -\log \frac{\nu_a'}{\nu_a} = -\frac{\nu_a - \nu_a'}{\nu_a}.$$

Vernachlässigt man  $(\nu_b - \nu_b')/n_a$ , so ergibt sich:

$$\frac{\nu_a - \nu_a'}{\nu_a} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_a},$$

oder allgemeiner mit Benützung der Gleichung (4):

$$\frac{\nu_a - \nu_a'}{\nu_a'} = \frac{n_1 + n_2 + \dots}{n_a},$$

und dies ist der von Nernst in einer Reihe von Fällen experimentell bestätigte Satz.

#### 7. Das Henry'sche Absorptionsgesetz.

Betrachten wir den in Gleichung (4) gegebenen Ausdruck für das Potential eines in geringer Menge in einer Flüssigkeit gelösten Stoffes als gültig auch für den Fall der Absorption eines Gases durch eine Flüssigkeit, so ergibt sich durch Gleichsetzen der Potentiale des freien und des absorbirten Gases:

$$RT \log p / R + E + T(\mathcal{A}c_p - H - \mathcal{A}c_v \log T) = M + RT \log n / N.$$

Hier bezeichnet  $n$  die Anzahl der absorbirten Grammmoleküle des Gases,  $N$  die Zahl der Moleküle der absorbirenden Flüssigkeit. Setzen wir zur Abkürzung:

$$\mathcal{A}c_p - H - \mathcal{A}c_v \log T = R\Theta,$$

so ergibt sich: 
$$n = Np^{\Theta + \frac{E-M}{RT}} \cdot \frac{1}{R}.$$

Soll das Henry'sche Gesetz erfüllt sein, so muss in dem Falle eines absorbirten Gases die im allgemeinen von  $p$  und  $T$  abhängende Function  $M$  sich auf eine Function von  $T$  allein reduciren.

Mit Hülfe desselben Ansatzes ergibt sich, wie man leicht sieht, auch das Dalton'sche Gesetz über die Absorption eines Gasgemenges.

Wir betrachten endlich noch den Fall eines Gases, welches sich bei der Absorption dissociirt. Der Einfachheit halber nehmen wir an, dass jedes Molekül des Gases in zwei Theilmoleküle zerfalle. Ist  $n_1$  die Anzahl der nicht dissociirten  $g$ -Moleküle in der Flüssigkeit,  $n_2$  die Anzahl der dissociirten, so erhalten wir die beiden Gleichungen:

$$n_1 = NAp \quad \text{und} \quad \frac{n_2^2}{n_1} = NB,$$

wo  $A$  allein abhängig ist von der Temperatur,  $B$  von Temperatur und Druck. Hiernach ergibt sich für die Gesamtzahl der absorbirten  $g$ -Moleküle der Werth:

$$n_1 + n_2 = NAp \left( 1 + \sqrt{\frac{B}{Ap}} \right);$$

dieselbe ist dem Drucke nicht mehr proportional.

**IX. Ueber die Messung starker Ströme mit Hülfe  
des Spiegelgalvanometers; von A. Oberbeck.**

In dem Decemberheft dieser Annalen hat F. Himstedt<sup>1)</sup> eine Methode beschrieben, sehr starke Ströme recht genau mit Hülfe der Tangentenbussole zu messen. Dieselbe beruht auf der Differenzwirkung zweier entgegengesetzt durchströmter Kreise auf die Magnetnadel.

Ich möchte hieran den Vorschlag einer ähnlichen Methode knüpfen, bei welcher die stärksten Ströme auch ohne Einschaltung eines Zweigwiderstandes so kleine Ablenkungen geben, dass man dieselben mit Hülfe von Spiegelgalvanometern beobachten kann.

Bekanntlich wird eine kurze Magnetnadel durch einen Stromkreis von kleinem Radius stärker abgelenkt, als durch einen grossen Stromkreis, wenn die Nadel im Mittelpunkt des Stromkreises oder demselben nahe sich befindet, während bei grösseren Entfernungen die Wirkung des grösseren Kreises überwiegt. Es muss daher eine bestimmte Entfernung der Nadel und des Mittelpunktes zweier concentrischer Stromkreise von verschiedenem Radius geben, bei welcher die Wirkungen derselben auf die Nadel gleich gross sind oder bei entgegengesetzten Stromrichtungen sich aufheben.

Die meisten Spiegelgalvanometer neuerer Construction gestatten die Feststellung der Rollen in verschiedenen Entfernungen vom Mittelpunkt der Magnetnadel. Bei den Instrumenten von Hartmann und Braun kann die Entfernung des Rollenträgers mit Hülfe einer Schraube verändert werden. Ersetzt man die eine Rolle bei einem dieser Galvanometer durch zwei verticale, concentrische Stromkreise von verschiedenem Radius, so kann man dieselben zunächst in eine solche Entfernung von der Nadel bringen, dass ihre Wirkungen sich aufheben. Eine geringe Verschiebung nach der einen oder anderen Seite lässt die Wirkung des grösse-

1) F. Himstedt, Wied. Ann. 41. p. 870. 1890.

ren oder kleineren Kreises überwiegen. Es würde hiernach nur noch nöthig sein, den Rollenträger mit einem Nonius oder die Schraube mit einer Theilung und einer Marke zu versehen, um die Verschiebung genau messen zu können. Man hat dann die Möglichkeit, die Wirkung der Stromkreise von Null bis zu einer erheblichen Grösse zu steigern.

Um ein Bild von der Wirkung solcher Vorrichtungen zu erhalten, habe ich die einfache Berechnung derselben ausgeführt und theile hier kurz die Resultate mit.

Das Drehungsmoment eines Stromkreises vom Radius  $a$  cm, dessen Mittelpunkt vom Nadelmittelpunkt  $z$  cm entfernt ist, beträgt, bei Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung:

$$\frac{2\pi i a^2}{(a^2 + z^2)^{3/2}} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{z^2 (4z^2 - a^2)}{(a^2 + z^2)^2} (1 - 5 \sin^2 \alpha) \right\} \cos \alpha.$$

Sieht man zunächst auch von dem, bei Spiegelgalvanometern stets kleinem zweiten Glied in der Klammer ab, so heben sich die Wirkungen zweier Stromkreise mit den Radien  $a$  und  $b$  bei der Entfernung  $z$  auf, wenn:

$$\frac{a^2}{(a^2 + z^2)^{3/2}} = \frac{b^2}{(b^2 + z^2)^{3/2}}.$$

Hieraus folgt:

$$z = \frac{\sqrt{ab}}{\sqrt{\sqrt{\frac{a}{b}} + \sqrt{\frac{b}{a}}}}.$$

Da man zwei von den drei Grössen  $a$ ,  $b$ ,  $z$  beliebig wählen kann, so ist es zur Ausführung von Zahlenrechnungen bequem, eine Zahl  $\eta$  einzuführen und zu setzen:

$$a = \frac{z\sqrt{1+\eta}}{\eta}, \quad b = z\sqrt{1+\eta} \cdot \sqrt{\eta}, \quad b = a\eta^{1/2}.$$

Setzt man z. B.  $z = 10$  cm, so erhält man die folgenden Werthe paare von  $a$  und  $b$  je nach der Wahl von  $\eta$ :

$\eta$	$a$	$b$
0,7	18,63 cm	10,91 cm
0,8	16,77 "	12,00 "
0,9	15,92 "	13,07 "

Da es unzumuthbar sein dürfte, einen der beiden Stromkreise sehr gross zu wählen, so werden die beiden

letzten Werthepaare zur Einrichtung eines solchen Doppelkreises sich empfehlen.

Da von den Gliedern nächst höherer Ordnung bei dieser Berechnung abgesehen wurde, so hebt sich die Wirkung der angegebenen Doppelkreise nicht ganz genau in der Entfernung von 10 cm auf. Es ist aber leicht zu übersehen, dass man dies durch eine kleine Verschiebung des Systems nach der einen oder anderen Seite bewirken kann. Diese Compensation wird dann nur für grössere Ablenkungswinkel eine kleine Aenderung erleiden, welche man ohne Mühe berechnen und als Correction an den beobachteten Werthen anbringen kann.

Eine weitere Verschiebung des Systems von dem Compensationspunkt an, durch welche  $z$  um die viel kleinere Grösse  $\zeta$  verkleinert werden mag, gibt dann in erster Annäherung ein Drehungsmoment:

$$\frac{6\pi i \zeta (1 + \eta) \eta \cos \alpha}{z^3 (1 + \eta + \eta^2)^{3/2}}$$

Wählt man z. B. die Zahlenwerthe:

$$\zeta = 0.5 \text{ cm}, \quad z = 10 \text{ cm}, \quad \eta = 0.8,$$

und nimmt für die Horizontalcomponente 0,18, so würde ein Strom von 50 A. eine Ablenkung von ungefähr  $8^\circ$  geben.

Je nach der Stärke der zu messenden Ströme ist die Verschiebung  $\zeta$  zu wählen.

Selbstverständlich kann man noch auf mannigfaltige andere Weise die Wirkungen zweier verschieden grosser Stromkreise auf die Nadel einander gleich machen. Man kann die beiden Kreise aus verschiedenen Entfernungen wirken lassen und dann beide gleichzeitig oder auch nur den einen verschieben. Man kann auch an Stelle der Stromkreise die gewöhnlichen Rollen auf beiden Seiten mit entgegengesetztem Zeichen wirken lassen. Ist bei gleichen Entfernungen die Wirkung aufgehoben, so tritt dieselbe bei einer kleinen Verschiebung der einen Rolle wieder ein u. s. w.

Von allen diesen Anordnungen schien mir die hier beschriebene die einfachste.

Greifswald, im Januar 1891.

## X. Eine charakteristische Absorptionerscheinung des Diamanten; von B. Walter.

(Separatdruck aus dem Jahrbuch der Hamburgischen wissenschaftlichen Anstalten. VIII. 1890, mitgetheilt vom Herrn Verf.)

(Hierzu Taf. V.)

Vor einigen Monaten bestellte ich bei Hrn. Diamanteur E. Winter hieselbst ein dreiseitiges, an allen Seitenflächen geschliffenes Diamantprisma, dessen Flächen möglichst plan, dessen Kanten möglichst parallel und dessen brechende Winkel annähernd  $60^\circ$  sein sollten. Das gelieferte Prisma, dessen Gewicht etwa  $\frac{1}{8}$  Karat betrug<sup>1)</sup>, zeigte die verlangten Eigenschaften thatsächlich in einer vorher nicht erwarteten Weise. Die Flächen waren so gut plan, dass sie trotz ihrer Kleinheit das im Brennpunkt des Objectivs befindliche Fadenkreuz eines Gauss'schen Oculars deutlich widerspiegeln. Die Messung der brechenden Winkel ergab ferner  $60^\circ 0' 40''$ ;  $60^\circ 38' 25''$  und  $59^\circ 21' 22''$ , woraus dann auch, da die Winkelsumme nahezu  $180^\circ$  ist, die genügende Parallelität der Kanten folgte. Dieselbe ergab sich übrigens auch schon dadurch, dass das Prisma sich auf dem Spectrometer so justiren liess, dass das Spiegelbild des wagerechten Fadens im Ocular bei allen drei Flächen so nahe mit dem Faden selbst zusammenfiel, dass man die Abweichungen fast auch schon der Excentricität des Instrumentes zuschreiben konnte.

Ich führe diese Thatsachen an, weil möglicherweise dieses Prisma das erste seiner Art ist, und es also von Interesse sein dürfte zu wissen, was man selbst bei einem so harten Materiale an Genauigkeit erwarten darf.

Als ich nun durch dieses Prisma, welches, nebenbei bemerkt, zu Versuchen über Reflexionsfarben bestimmt war, einen Sonnenstrahl so hindurchgehen liess, dass er die erste Fläche senkrecht traf, dann im Innern an der zweiten Fläche — an der sich aussen eine Fuchsinschicht befand — reflectirt wurde und hiernach die dritte Fläche wieder nahezu senk-

1) 1 Karat = 0,205 g.

recht durchsetzte, dann ferner diesen Sonnenstrahl mit dem Spalte eines Spectroskopes auffing, zeigte das Spectrum desselben — ausser einigen von der Fuchsinschicht herrührenden, hier nicht näher zu erörternden Erscheinungen im Orange — unerwarteterweise auch im Violett zwischen den Fraunhofer'schen Linien *G* und *A* einen schwachen dunklen Streifen  $\alpha$  (Spectrum II, Taf. V), welcher im normalen Sonnenspectrum (Spectrum I, Taf. V) nicht vorhanden war. Da dieser Streifen aus theoretischen Gründen nicht von der Reflexion an der Diamant-Fuchsinschicht herrühren konnte, so drängte sich die Vermuthung auf, dass er ein Absorptionsstreifen des Diamanten selbst war, ein Schlusse, der sich natürlich sofort dadurch bestätigen liess, dass man bei obiger Versuchsanordnung die Fuchsinschicht entfernte. Der Streifen  $\alpha$  blieb dann thatsächlich in unveränderter Stärke erhalten.

Es entstand nun die Frage, ob die sonach unzweifelhaft vorliegende Absorption dieses einen Diamanten eine charakteristische Eigenschaft des festen krystallisirten Kohlenstoffs überhaupt oder ob sie nur auf eine zufällige Verunreinigung meines speciellen Exemplares zurückzuführen war. Dies liess sich am einfachsten dadurch entscheiden, dass man möglichst viele Krystalle zur Untersuchung heranzog, was mir denn auch durch die Liebenswürdigkeit einer hiesigen Diamanten-Import-Firma, der Herren Bozenhardt & Co., in reichlichem Maasse ermöglicht wurde.

Bei diesen Beobachtungen, die sich hauptsächlich auf geschliffene Brillanten, häufig aber auch auf rohe Steine bezogen, vereinigte ich das vom Heliostaten kommende Sonnenlicht durch eine starke Brennlinsen von 20 cm Brennweite auf eine möglichst glatte Fläche des Krystalles — bei Brillanten stets auf die kleinste der beiden parallel angeschliffenen Flächen — sammelte das auf der anderen Seite hervortretende Licht durch eine ähnliche Linse von 40 cm Brennweite und fing es dann mit dem Spalte des Spectroskopes auf. Zur Herstellung der in der Taf. V beigegebenen Photographien wurde das Licht zuvor noch durch einen engen Spalt geschickt, der sich, um möglichst grosse Intensität zu erzielen, kurz hinter dem Brennpunkt der ersten Linse befand. Weiter wurde hierbei das durch die zweite Sammellinse wieder nahezu



parallel gemachte Licht durch ein Monobromnaphtalinprisma geschickt, und endlich durch eine dritte, unmittelbar hinter dem Prisma stehende Sammellinse von 85 cm Brennweite das scharfe Spectralbild entworfen. In dieses wurden unter Anwendung einiger Vorsichtsmaassregeln gewöhnliche photographische Trockenplatten gesetzt und dieselben nach der geeigneten Expositionszeit gleichfalls in der gewöhnlichen Weise entwickelt und fixirt. Von den so erhaltenen Negativen wurden behufs Herstellung der Lichtdruckplatte von Hrn. Dahlström hierselbst zunächst gewöhnliche positive Abzüge gemacht, diese in der aus der Taf. V ersichtlichen Reihenfolge auf ein Cartonblatt geklebt und das ganze abermals photographirt. Von diesem zweiten Negativ wurde das Bild auf die eigentliche Chromgelatine-Druckplatte übertragen, mit welcher die Tafeln selber hergestellt sind. Bei dieser vierfachen Uebertragung ist natürlich etwas von der Schärfe der Originale verloren gegangen, immerhin genügen aber die Abdrucke, um von der Charakteristik der Erscheinungen eine ausreichende Vorstellung zu geben.

Die nähere Untersuchung möglichst vieler und verschiedenartiger Diamanten — es waren im Ganzen etwa 50 — ergab nun sehr bald, dass der Absorptionsstreifen  $\alpha$  weder eine Eigenthümlichkeit des festen krystallisirten Kohlenstoffs sein konnte — dann hätte ja die Stärke des Streifens in einem bestimmten Verhältniss zur Dicke der Krystalle stehen müssen, was keineswegs der Fall war —, dass hier aber andererseits auch nicht eine zufällige Beimengung jenes einen Krystalles vorlag. Der Streifen  $\alpha$  fand sich nämlich bei der weitaus grössten Mehrzahl der von mir untersuchten Steine wieder, und zwar ohne Ausnahme bei allen grösseren, farblosen Krystallen, also z. B. bei allen weissen Brillanten von über ein Karat Gewicht. Die Intensität des Streifens wechselte von einem Stein zum andern in ganz regelloser Weise; jedoch immerhin in ziemlich engen Grenzen, in deren Mitte etwa der Streifen  $\alpha$  der Fig. II gehört.

Das sogenannte „Wasser“ des Diamanten, d. h. seine Farblosigkeit, scheint durch die Anwesenheit jener Absorption, so lange sie einen gewissen Grad nicht überschreitet, nicht zu leiden; denn oft zeigten Steine, die mir als feinste

Waare bezeichnet wurden, den Streifen  $\alpha$  erheblich stärker als andere, weniger werthvolle Krystalle.

Auch der Herkunftsort des Minerals machte keinen Unterschied; denn ebenso wie die zahlreichen Kapdiamanten verhielten sich auch solche aus Brasilien, und selbst ein ostindischer, ungeschliffener Stein, welcher mir durch die Freundlichkeit des Hrn. Gottsche aus der mineralogischen Sammlung des hiesigen Naturhistorischen Museums überlassen wurde, zeigte den Streifen  $\alpha$  in der normalen Stärke.

Bei den kleineren, farblosen Brillanten war die Absorption — wahrscheinlich wegen der geringeren Dicke der absorbirenden Schicht — nicht immer festzustellen, sodass z. B. bei einer Partie von 16 kleinen Brillanten von  $\frac{1}{4}$  Karat Durchschnittsgewicht bei einem gar nichts, bei dreien oder vierten eine zweifelhafte und bei den übrigen eine deutliche Absorption zu erkennen war.

Die Untersuchung *farbiger* Krystalle ergab weiter, dass bei den seltneren und meist nur kleineren Exemplaren von röthlicher, grünlicher oder bräunlicher Farbe gewöhnlich nur eine verwaschene Absorption auftritt, von dem Streifen  $\alpha$  aber meistentheils nichts zu sehen ist, dass dagegen die so häufig und auch so oft in grösseren Krystallen vorkommende, *hellgelbe* Sorte den Streifen in einer ganz ausserordentlichen Stärke aufweist, wie dies aus den Photographien IV und V der Taf. V hervorgeht. Die Fig. III dagegen zeigt das normale Sonnenspectrum von  $F$  bis  $H$  zum Vergleich mit der Fig. IV.

Bei Krystallen dieser Art ist der Streifen  $\alpha$  stets noch von einigen anderen Absorptionerscheinungen begleitet, die von derselben Ursache herzurühren scheinen und daher eine genauere Aufmerksamkeit verdienen. Neben dem sehr starken Streifen  $\alpha$  nämlich, dessen Mitte bei der Wellenlänge  $\lambda = 415,5$  liegt, sieht man hier zunächst, etwa bei  $\lambda = 471$ , einen äusserst schwachen, etwas breiteren und mehr verwaschenen Absorptionsstreifen  $\delta$ , der in dem Spectrum IV, Taf. V leider nicht zum Vorschein kommt und daher nur durch den darüber stehenden Buchstaben  $\delta$  angegeben ist. Ausserdem aber zeigen die hellgelben Steine auch stets noch, wie dies aus den Figg. IV und V hervorgeht, eine ziemlich

starke Absorption im letzten Violett und im Ultraviolett, die durch ein deutlich sichtbares, kurz vor  $H$  liegendes Helligkeitsmaximum (s. Fig. V) in zwei Theile,  $\beta$  und  $\gamma$ , zerfällt. Die Absorption  $\gamma$  scheint sich über das ganze Ultraviolett auszudehnen, soweit sich dies wenigstens mit den angewandten Glasapparaten — etwa bis  $N$  — verfolgen liess.

Die Gesammtheit der vorstehend angegebenen Beobachtungen macht es nun wohl unzweifelhaft, dass die Ursache jener Absorption  $\alpha$  in einer Beimengung des Diamanten zu suchen ist, welche vielleicht nicht ohne Einfluss auf die Entstehung des Krystalles gewesen ist. Die Natur dieser Beimengung festzustellen, ist zwar Sache der Chemie, doch darf ich mir in dieser Richtung wohl noch die folgenden Bemerkungen erlauben. Der erste Gedanke richtet sich hierbei natürlich auf jene Metallgruppe, deren Verbindungen dafür bekannt sind, Absorptionsspectren mit linienartigen Streifen zu geben, auf die Gruppe der seltenen Erden. Von den bis jetzt bekannten Stoffen dieser Art gibt aber nur ein einziges, das Samarium, einen Absorptionsstreifen ( $\lambda = 416,7$ ), welcher annähernd mit unserem Streifen  $\alpha$  ( $\lambda = 415,5$ ) zusammenfällt. Ein zweiter; breiterer Streifen, welcher dem Samarium zugeschrieben wird, liegt bei  $\lambda = 477,7$ , und würde sich also auch nicht sehr weit von dem Streifen  $\delta$  des Diamanten ( $\lambda = 471$ ) entfernen. Indessen ist aber andererseits hervorzuheben, dass das Samarium zugleich mit dem zweiten Streifen bei  $\lambda = 477,7$  stets noch einen dritten, ebenso starken bei  $\lambda = 468,2$  zeigt, von dem beim Diamanten keine Spur zu sehen ist, und dass ferner keine einzige der hier in Betracht kommenden seltenen Erden eine so allgemeine Absorption des Ultraviolett aufweist, wie der fragliche Diamantstoff sie doch zu besitzen scheint.

Einem solchen Vergleiche zwischen der Lage von Absorptionsstreifen steht aber ferner auch noch die Schwierigkeit entgegen, dass dieselben sich von einem Lösungsmittel zum anderen verschieben und zwar im allgemeinen um so mehr, je verschiedener die Brechungsexponenten der Mittel sind. Nach der Kundt'schen Regel würde man nun zu erwarten haben, dass die in Rede stehende Diamantbeimengung in wässriger Lösung — falls sie darin überhaupt Absorptionsstreifen zeigt,

was auch noch nicht sicher ist — den Streifen  $\alpha$  weiter nach dem Ultraviolett zu verschoben zeigt, während der oben erwähnte Samariumstreifen im Gegentheil etwas nach dem Roth zu liegt.

In anderer Weise suchte ich einen Fingerzeig durch die Bestimmung der specifischen Gewichte zu erhalten, jedoch waren die Unterschiede zwischen den Steinen mit schwachem und solchen mit starkem Streifen  $\alpha$  so gering und so schwankend, dass sich daraus nichts entnehmen liess. Auch Schrötter<sup>1)</sup> fand z. B. für drei grössere blassgelbe Steine das durchschnittliche specifische Gewicht 3,51465 und für drei fast ebenso grosse farblose Krystalle die Zahl 3,51458, während sich z. B. für zwei andere farblose Steine resp. 3,51869 und 3,51058 ergab.

Auch die Brechungsexponenten der verschiedenen Krystalle zeigen keine Unterschiede, die nicht auch schon den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden könnten. Da jedoch auf diesem Gebiete bisher nur sehr unvollständige und meist auch sehr unzuverlässige Angaben vorliegen, so mögen hier schliesslich noch die Mittelwerthe mehrerer, von mir an verschiedenen Krystallen angestellter Beobachtungsreihen angegeben werden, deren Zahlen für 16° C. gelten.

Brechungsexponenten des Diamanten:

A	B	C	D	E	F	G	H
2,40245	2,40735	2,41000	2,41734	2,42694	2,43539	2,45141	2,46476.

Die Buchstaben bedeuten die Fraunhofer'schen Linien.

Hamburg, phys. Staatslaboratorium, October 1890.

1) Schrötter, Wien. Ber. 63. p. 467. 1871.

XI. Ueber das  $\alpha$ -Monobromnaphtalin;  
von B. Walter.

Bei Arbeiten über Fluorescenz, Phosphorescenz u. s. w. kommt es oft vor, dass man die bekannteren stark dispergirenden Medien, Flintglas- und Schwefelkohlenstoffprismen, nicht anwenden kann, weil dieselben den ultravioletten Theil des Spectrums vollständig auslöschen. Es dürfte daher angezeigt sein, die Aufmerksamkeit auf die hervorragende Eigenschaft des  $\alpha$ -Monobromnaphtalins zu lenken, dass es neben seiner grossen Dispersionskraft auch eine höchst vollkommene Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen besitzt. Ich liess z. B. ein mittelst eines solchen Flüssigkeitsprismas hergestelltes Sonnenspectrum auf eine mit Aesculinlösung gefüllte Wanne fallen und konnte das Sonnenspectrum im Ultraviolett bis über *N* hinaus verfolgen. Dass aber die von hier ab auftretende Absorption nicht durch das Monobromnaphtalin, sondern durch die verschiedenen Gläser, die ich anzuwenden gezwungen war, verursacht wurde, folgt wohl schon daraus, dass das Spectrum unverändert dasselbe blieb, gleichviel ob ich die Strahlen nahe an der Basis oder nahe an der Spitze durch das Flüssigkeitsprisma hindurchgehen liess. Auch durch vergleichende Photographien von Gitter- und Monobromnaphtalinspectren habe ich mich überzeugt, dass die Absorption der gewöhnlichen Krongläser gerade bis in jene Spectralregion hineinreicht. Die zur vorstehenden Abhandlung beigegebenen Photographien sind mit einem solchen Flüssigkeitsprisma hergestellt (s. besonders Fig. II Tafel V).

Rechnet man nun noch zu den erwähnten beiden Eigenschaften des Monobromnaphtalins, seiner grossen Dispersion und seiner Durchlässigkeit für Ultraviolett, die weiteren hinzu, dass sein Siedepunkt erst bei  $277^{\circ}$  C. liegt, dass es ferner nicht den widerlichen Geruch des Schwefelkohlenstoffs besitzt und dass endlich seine Brechungsexponenten sich für den Grad Celsius nur um  $0,0_{,}48$  gegenüber  $0,0_{,}80$  beim

Schwefelkohlenstoff ändern, so ist klar, dass die Optik mit dieser Substanz eine ganz unschätzbare Bereicherung erhalten hat. Dieselbe soll sich allerdings mit der Zeit etwas verändern; indessen kann dies nicht sehr erheblich sein, da die seit einem halben Jahre in meinem Besitze befindliche Flüssigkeit noch unverändert dieselben Eigenschaften zeigt, wie bei ihrer Ankunft. Auch stimmen die von mir gemessenen Brechungsexponenten recht gut mit den vereinzelt Angaben älterer Beobachter (Fock, Pulfrich) überein. Nur die Zahlen von Dufet<sup>1)</sup> weichen erheblich ab, trotzdem unsere beiden Substanzen aus derselben Fabrik stammen.

Brechungsexponenten des  $\alpha$ -Monobromnaphtalins  
bei 20° C.

<i>A</i>	<i>a</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
1,64051	1,64367	1,64638	1,64948	1,65820	1,67049
<i>F</i>	<i>H<math>\gamma</math></i>	<i>G</i>	<i>H<math>\delta</math></i>	<i>H</i>	
1,68195	1,70410	1,70595	1,71855	1,72893.	

Die Buchstaben bedeuten hier im allgemeinen die Fraunhofer'schen Linien, nur *H $\gamma$*  und *H $\delta$*  bezeichnen die entsprechenden Wasserstofflinien. Der Brechungsexponent der *D*-Linie nimmt für 1° C. um 0,0,48 ab. Die Dichte meines Monobromnaphtalins, bezogen auf Wasser von 4° C. beträgt 1,4916 bei 20° und nimmt für 1° C. um 0,0,70 ab. Die Substanz war von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz bezogen.

Hamburg, phys. Staatslaboratorium, Oct. 1890.

1) Dufet, Journ. de Phys. (2) 4. p. 415. 1885.